



Elaboration et maitrise de la structure d'une cellule de pile à combustible à base de zircone scandiée.

Thibault Reynier

► To cite this version:

Thibault Reynier. Elaboration et maitrise de la structure d'une cellule de pile à combustible à base de zircone scandiée.. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI055 . tel-00864066

HAL Id: tel-00864066

<https://theses.hal.science/tel-00864066>

Submitted on 20 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique
Environnement Procédés**

Présentée par

Thibault Reynier

Thèse dirigée par **Didier Bouvard** et **Claude Carry**

préparée au sein des Laboratoires de Science et Ingénierie des
Matériaux et des procédés (SiMaP) et d'Innovation pour les
Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux –
Département des Technologies de l'Hydrogène (Liten/DEHT)
dans l'École Doctorale IMEP-2

Elaboration par cofrittage d'une cellule de pile à combustible SOFC à base de zircone scandiée: approches mécanique, micro structurale et électrochimique

Thèse soutenue publiquement le 8 novembre 2012,
devant le jury composé de :

Pr. Jean-Claude Grenier

Directeur de Recherche à l'ICMCB (Président)

Pr. Olivier Guillon

Professeur à l'université de Lena (Rapporteur)

Pr. Jean-Marc Heintz

Professeur à ENSCBP (Rapporteur)

Dr. Richard Laucournet

Ingénieur de Recherche au CEA de Grenoble (Co-encadrant)

Dr. Nathalie Petigny

Chef de groupe chez Saint-Gobain CREE (Examinateur)

Pr. Didier Bouvard

Professeur à Grenoble-INP (Directeur de thèse)

Pr. Claude Carry

Professeur à l'université Joseph Fourier (Directeur de thèse)



REMERCIEMENTS

Ca y est c'est fini ! Une bonne chose de faite. Trois ans de dur labeur, mais tellement enrichissant. D'abord dans le flou complet et noyé dans une quantité de nouvelles choses à intégrer, puis stimulé par les manips, les résultats, la recherche de la compréhension, et déjà arrive de temps de rédiger cette thèse et de conclure par une ou deux pages de remerciements.

Tous d'abord je tiens à remercier mes directeurs de thèse du SiMaP Didier Bouvard et Claude Paul Carry qui m'ont permis, grâce à leurs approches différentes, d'appréhender mon sujet de thèse d'une manière très complémentaire. Merci pour ces échanges, ces discussions, votre franchise, votre disponibilité et la confiance que vous m'avez accordée.

Je remercie aussi mon co-encadrant de thèse au CEA de Grenoble Richard Laucournet pour ses conseils avisés, sa franchise aussi et son approche méthodique du travail de recherche.

Je souhaite remercier Jean-Claude Grenier pour avoir accepté de présider ma soutenance et Olivier Guillon et Jean-Marc Heinz pour le temps accordé à la lecture approfondie de ce manuscrit et la rédaction des rapports de thèse. Je souhaite également remercier Nathalie Pétigny pour avoir examiné ces travaux.

Je remercie également Christophe Martin qui m'a fait découvrir la modélisation par la méthode des éléments discrets ainsi que Gérard Delette pour sa participation à ce travail.

Merci à l'ensemble du personnel du SiMaP et du CMTC pour leur aide technique et administrative et merci à l'ensemble du GPM2 pour la bonne humeur générale qui trône dans ces locaux. On est toujours heureux d'arriver le matin.

Merci aussi à mes anciens collègues du CEA de Grenoble de m'avoir accueilli lors de mes séjours au Liten. Merci à Myriam pour ton aide technique, les soudages d'urgence... Et désolé pour tout ce que j'ai cassé là-bas.

Un merci aussi à tous mes collègues thésards, Audrey, Mathilde, Jean-Marie, Bastien pour tous ces bons moments partagés et votre soutien. A la relève aussi, Edouard, Jérémy, Benjamin pour ces soirées bien sympas.

Merci à ma famille, mes amis et ma Choupette qui m'ont soutenu pendant ces trois ans.

RESUME

Dans le domaine des piles SOFC, un des principaux objectifs actuels est la réduction de la température de fonctionnement des cellules en deçà de 700°C, afin de garantir une plus grande durabilité des systèmes électrochimiques et des matériaux de cellules. En outre, le procédé d'élaboration d'une cellule complète comprend actuellement deux voire trois étapes de frittage; une seule opération de frittage pourrait conduire à une diminution conséquente du coût de production de la cellule. Le but de ce travail de thèse est d'apporter une contribution à ces deux problématiques en proposant un procédé d'élaboration d'une cellule de pile à combustible SOFC en une seule opération dite de cofrittage et avec une sélection de matériaux à hautes performances électrochimiques.

Cette thèse a été abordée selon trois thématiques principales : mécanique, microstructurale et électrochimique.

Après la caractérisation du comportement en frittage des matériaux retenus pour l'étude, un cycle de frittage conduisant à une microstructure d'électrolyte acceptable (porosité fermée) a été sélectionné. Le cofrittage a ensuite été étudié selon un aspect mécanique. Les phénomènes de courbure engendrés par le cofrittage ont été expliqués à l'aide d'une modélisation analytique et confrontées à des observations in situ. Le travail s'est ensuite orienté dans une approche microstructurale avec l'optimisation de la microstructure de la cathode en utilisant une modélisation numérique basée sur la méthode des éléments discrets. Les composants de la cellule complète ont finalement été caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'optimiser leurs performances. Enfin, une cellule complète exempt de fissure a été réalisée par cofrittage et ses performances électrochimiques ont été estimées.

Mots clés : SOFC, cofrittage, multicouche, dilatométrie optique, modélisation analytique, modélisation par éléments discrets, électrochimie, microstructure.

ABSTRACT

In the field of SOFCs, a major objective is the reduction of the cell operating temperature below 700°C, in order to ensure greater durability of electrochemical systems and cell materials. In addition, the fabrication process of a complete cell currently includes two or three stages of sintering. Thus one sintering process could lead to a consequent decrease in the production cost of the cell. The purpose of this thesis is to contribute to these two issues by proposing a method for manufacturing a SOFC fuel cell in a single operation called cofiring and with a selection of high electrochemical performance materials.

This thesis is addressed in three main areas: mechanical, microstructural and electrochemical. After sintering behavior characterization of the selected materials, a sintering cycle leading to an acceptable electrolyte microstructure (closed porosity) was selected. The cofiring was then approached by a mechanical aspect. The curvature Phenomena caused by of cofiring were explained using an analytical model and compared with in situ observations. The work is then continued with a microstructural approach. The optimization of the cathode microstructure was done using a numerical modeling based on the discrete element method. Cell components were finally characterized by electrochemical impedance spectroscopy to optimize their performances. Finally, a free crack complete cell was obtained by co-sintering process and her electrochemical performance was estimated.

Keywords: SOFC, cofiring, multilayer, optical dilatometry, analytical modeling, discrete element modeling, electrochemistry, microstructure.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	2
I. ETAT DE L'ART ET PROBLEMATIQUES	8
I.1 LES PILES A COMBUSTIBLE	8
I.1.1 Histoire des piles à combustible.....	8
I.1.2 Principes généraux des piles à combustible.....	9
I.1.3 Les principaux types de piles à combustible	13
I.1.4 Avantages et inconvénients des piles à combustible	15
I.2 LES SOFC	15
I.2.1 Principe de fonctionnement.....	15
I.2.2 L'électrolyte	16
I.2.3 L'anode	22
I.2.4 La cathode.....	26
I.3 LES ARCHITECTURES ET EVOLUTIONS DES TECHNOLOGIES	28
I.3.1 La technologie tubulaire	29
I.3.2 La technologie planaire	30
I.4 PROCÉDES D'ÉLABORATION D'UNE CELLULE ANODE SUPPORT	32
I.4.1 Le coulage en bande – tape casting	32
I.4.2 La sérigraphie – screen printing	35
I.4.3 Les autres procédés « voie humide » de mise en forme classiques en SOFC.....	40
I.4.4 Etapes d'élaboration d'une cellule anode support.....	40
I.5 LE COFRITTAGE.....	43
I.5.1 L'intérêt du cofrittage anode - électrolyte.....	43
I.5.2 Les problèmes associés au cofrittage	44
I.6 LE PROCÉDE ENVISAGE.....	46
II. ELABORATION ET FRITTAGE DES COMPOSANTS DE LA CELLULE	50
II.1 PRESENTATION DES POUDRES UTILISEES.....	50
II.2 ELABORATION DES ENCRE ET DES COMPOSANTS PAR SERIGRAPHIE.....	51
II.3 FRITTAGE DE L'ELECTROLYTE	54
II.4 FRITTAGE DE LA CATHODE.....	56
II.4.1 Calcination de la poudre de Nd_2NiO_4	57
II.4.2 Frittage de la cathode avec porogènes	61
II.5 FRITTAGE DE LA BARRIÈRE DE DIFFUSION CGO	65
II.6 ELABORATION D'UNE BARBOTINE ET DE L'ANODE SUPPORT	66
II.6.1 La barbotine.....	66
II.6.2 Mise en forme d'une anode support.....	67
II.7 FRITTAGE DE L'ANODE SUPPORT.....	68
II.7.1 Caractérisation du composite $NiO/8YSZ$	68

II.7.2	Augmentation de la porosité par ajout de porogènes.....	73
II.8	DISCUSSION	76
II.9	COFRITTAGE ANODE ELECTROLYTE ET CHOIX D'UNE CONDITION DE FRITTAGE	78
II.10	BILAN	80
III.	COFRITTAGE D'UNE DEMI CELLULE ET D'UNE CELLULE COMPLETE.....	84
III.1	DEFORMATIONS GLOBALES OBSERVEES.....	84
III.2	MODELISATION ANALYTIQUE D'UN COFRITTAGE ANODE/ELECTROLYTE	86
III.2.1	Présentation du modèle	86
III.2.2	Solution élastique	86
III.2.3	Solution visqueuse	88
III.3	DETERMINATION EXPERIMENTALE DES PARAMETRES DU MODELES.....	89
III.3.1	La différence de vitesse de déformation	89
III.3.2	La viscosité	90
III.3.3	Le coefficient de Poisson visqueux	92
III.4	MODELISATION ANALYTIQUE DU COFRITTAGE D'UNE DEMI CELLULE.....	92
III.4.1	La courbure	92
III.4.2	Les contraintes	94
III.5	OBSERVATIONS IN-SITU DU COFRITTAGE ANODE-ELECTROLYTE.....	97
III.5.1	Protocole expérimental	97
III.5.2	Observation in-situ du cofrittage et interprétations	98
III.5.3	Bilan du cofrittage anode/électrolyte	100
III.6	FRITTAGE D'UN PROTOTYPE DE CELLULE COMPLETE	100
III.6.1	Courbure	100
III.6.2	Frittage avec une charge.....	103
III.6.3	Microstructure.....	105
III.7	CONCLUSION	106
IV.	OPTIMISATION MICROSTRUCTURALE DE LA CATHODE PAR MODELISATION DISCRETE.....	108
IV.1	LE CHOIX DE LA MODELISATION PAR LA METHODE DES ELEMENTS DISCRETS	108
IV.2	PRESENTATION DE LA METHODE DES ELEMENTS DISCRETS	111
IV.2.1	Généralités et état de l'art de la DEM	111
IV.2.2	Conditions aux limites	112
IV.2.3	Préparation d'un échantillon numérique	113
IV.3	DESCRIPTION DU MODELE.....	114
IV.4	AJUSTEMENT DU MODELE SUR UNE COURBE EXPERIMENTALE	116
IV.5	MODELISATION DU FRITTAGE AVEC POROGENES	118
IV.6	INFLUENCE DE LA TAILLE DES POROGENES SUR LA SURFACE LIBRE	120
IV.6.1	Modélisation.....	120
IV.6.2	Confrontation expérimentale.....	123
IV.7	INFLUENCE DE LA TAILLE DES POROGENES SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	124

IV.8	INFLUENCE DU TAUX DE POROGENE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE LA CATHODE	127
IV.9	CONCLUSION	129
V.	CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET OPTIMISATION MICROSTRUCTURALE DES COMPOSANTS.....	132
V.1	LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	133
V.1.1	<i>Principe.....</i>	<i>133</i>
V.1.2	<i>Représentation.....</i>	<i>135</i>
V.1.3	<i>Analyse des diagrammes.....</i>	<i>136</i>
V.2	L'ELECTROLYTE	138
V.3	LA COUCHE FONCTIONNELLE DE L'ANODE.....	142
V.3.1	<i>Préparation des échantillons.....</i>	<i>142</i>
V.3.2	<i>Caractéristiques électrochimiques d'une anode</i>	<i>143</i>
V.3.3	<i>Optimisation de la composition de la couche fonctionnelle anodique</i>	<i>145</i>
V.3.4	<i>Optimisation de l'épaisseur.....</i>	<i>148</i>
V.4	REACTIVITE A L'INTERFACE CGO/SSZ	150
V.5	LA CATHODE.....	153
V.5.1	<i>Préparation des échantillons.....</i>	<i>153</i>
V.5.2	<i>Diagrammes types.....</i>	<i>156</i>
V.5.3	<i>Choix de la poudre.....</i>	<i>157</i>
V.5.4	<i>Optimisation du taux porogènes.....</i>	<i>161</i>
V.6	REALISATION D'UNE CELLULE COMPLETE ET ESTIMATION DE SES PERFORMANCES	166
	CONCLUSION GENERALE	172
	RÉFÉRENCES.....	178

Introduction

L'un des défis majeurs du 21ème siècle est de faire face à une demande croissante en énergie tout en assurant le développement durable de la planète. Or, depuis le début de l'ère industrielle, l'énergie est majoritairement produite à partir de combustibles fossiles : charbon, gaz naturel et pétrole. Les énergies fossiles sont à l'origine d'une large part des émissions de gaz à effet de serre, comme le dioxyde de carbone, qui sont responsables du réchauffement climatique. Leur consommation ne cesse d'augmenter et d'après différentes projections, les besoins énergétiques doubleront en 2030 par rapport à 1990. Les premières décisions politiques au niveau mondial ont été prises lors du sommet de Kyoto en 1997, lorsque la convention cadre des Nations Unies sur les changements climatiques a été signée. Ce protocole propose un calendrier de réduction des émissions des gaz à effet de serre, dont notamment le dioxyde de carbone, qui sont considérés comme la cause principale du réchauffement climatique des cinquante dernières années. Cette prise de conscience générale des problèmes liés à la pollution de l'écosystème a donc poussé les pays industrialisés à prendre des mesures pour limiter leur impact environnemental et à orienter leur consommation énergétique vers des sources d'énergies alternatives aux énergies fossiles. Un autre facteur qui a fortement encouragé ces décisions est la diminution prévisible des réserves énergétiques fossiles. D'après les experts, les réserves en combustibles fossiles ne pourront combler les demandes que pendant quelques dizaines d'années encore. Cette estimation est faite en intégrant la consommation actuelle et son évolution si les habitudes restent inchangées (www.worldenergyoutlook.org). Cependant, si les performances énergétiques des systèmes actuels sont augmentées, alors les réserves naturelles pourront être utilisées pendant une période plus longue. Une autre façon de résoudre le problème est de mettre au point de nouvelles techniques de production d'énergie plus propres qui utilisent ou non les mêmes carburants. Les piles à combustible font partie de ces nouvelles technologies.

Le principe de fonctionnement de ces dispositifs est d'une nature radicalement différente de celle des moteurs thermiques. Ces derniers transforment l'énergie chimique obtenue par la combustion en énergie électrique, en passant par une étape mécanique, alors que les piles à combustible permettent de produire directement de l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique de la réaction de combustion. Le rendement théorique de ces systèmes est donc bien meilleur puisqu'on s'affranchit des pertes énergétiques d'origine mécanique. Le principe de fonctionnement est simple : une pile à combustible est alimentée, de part et d'autre d'un

électrolyte, avec un gaz combustible et un gaz comburant. La réaction d'oxydation globale est gouvernée par la diffusion d'espèces porteuses de charge au travers de l'électrolyte et une différence de potentiel électrique est créée aux bornes de la pile. Il existe plusieurs types de piles à combustibles qui seront détaillés par la suite. Parmi elles, les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) et les SOFCs (Solid Oxide Fuel Cell) ont fait l'objet de nombreuses recherches et sont aujourd'hui les plus abouties et les plus prometteuses. Avec ces deux systèmes, il est possible de produire des générateurs de courant couvrant une plage de puissance très étendue : de quelques watts à plusieurs mégawatts. Les premières (PEMFC), à membrane polymère, visent des applications de transports tandis que les deuxièmes (SOFC), à membrane céramique, sont plutôt destinées à des applications stationnaires. A titre d'exemple, on peut citer la société Bloomenergy qui a équipé des sociétés comme Google ou Coca-Cola avec des générateurs SOFC de 400 et 500 kW. Le Japon s'est lancé dans une campagne d'utilisation domestique des SOFCs. En 2011, les estimations d'installations de piles stationnaires dans l'habitat atteignent 13000 unités avec un objectif de 8000 installations supplémentaires l'année prochaine (Association Française de l'Hydrogène, www.afh2.org).

Les SOFCs sur lesquelles porte ce travail, sont des piles à combustible à composants céramiques. Elles sont constituées d'un assemblage de trois composants : deux électrodes, sièges des réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction, situées de part et d'autre d'un électrolyte assurant un rôle de membrane conductrice ionique. Pour assurer ces fonctions, l'électrolyte doit être imperméable aux gaz pour isoler les deux atmosphères, alors que les électrodes doivent présenter une large porosité ouverte pour l'acheminement des gaz. Une température de fonctionnement élevée est requise pour obtenir une conductivité ionique suffisante de l'électrolyte céramique. Actuellement, cette température de fonctionnement, de l'ordre de 800°C, limite la durée de vie des systèmes du fait de diverses dégradations de matériaux. En conséquence, l'objectif de réduire la température de fonctionnement des cellules est un des axes de recherche principaux en SOFC. Un autre point critique des piles SOFC est leur coût, dû notamment à leur procédé de fabrication, qui comprend en général deux à trois opérations de frittage. En effet, dans les procédés classiques, la cathode est toujours frittée en dernier car elle nécessite, pour conserver des caractéristiques optimales, une température de frittage relativement basse ($< 1200^{\circ}\text{C}$), par rapport à celle requise pour fritter les autres constituants de la cellule. Ce travail de thèse propose de répondre à ces deux problématiques : la température de fonctionnement et le coût de fabrication d'une cellule.

Pour relever ces défis, nous avons décidé de concevoir cette nouvelle cellule en utilisant, pour l'électrolyte, un matériau à base de zircone stabilisée par de l'oxyde de scandium qui présente, à température donnée, des conductivités ioniques supérieures aux matériaux classiquement mis en œuvre (zircons stabilisés à l'oxyde d'yttrium). Pour répondre au deuxième objectif, la réduction du coût, nous avons cherché à mettre au point un procédé de frittage de la cellule complète en une seule étape, dite de cofrittage, avec un seul cycle thermique. L'insertion de la cathode dans le procédé de cofrittage est la difficulté majeure de ce travail, compte tenu de l'incompatibilité *a priori* de sa température de frittage avec les autres matériaux. Outre l'application SOFC, ce travail s'intéresse, d'une manière plus générale, à la compréhension et à la maîtrise de la fabrication de systèmes multicouches céramiques via différentes problématiques : mécanique, microstructure, propriétés, procédés. Les liens intimes entre procédés de fabrication et microstructures sont discutés tout au long de ce manuscrit. Ce manuscrit se divise en cinq chapitres.

Après un exposé historique non exhaustif et quelques généralités sur les piles à combustible, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les matériaux utilisés en SOFC, les différentes configurations, les procédés de mise en forme des SOFC et le cofrittage de matériaux multicouches. Cette bibliographie permet également de sélectionner les matériaux à mettre en œuvre pour fabriquer ce type de cellule.

Le deuxième chapitre traite de la caractérisation du comportement en frittage des matériaux retenus. Il permet de mettre en avant et d'anticiper les problèmes auxquels il faudra faire face lors du cofrittage (densification insuffisante ou trop élevée de certaines couches, incompatibilité mécanique...).

Le troisième chapitre porte sur une caractérisation et une analyse des phénomènes de courbure engendrés par le cofrittage, avec notamment des observations optiques des séquences successives de courbures lors d'essais de cofrittage ; ces séquences de courbures sont expliquées à l'aide d'un modèle.

Le quatrième chapitre est consacré à l'optimisation de la microstructure de la cathode dans des conditions de frittage à température élevée en utilisant une modélisation numérique basée sur la méthode des éléments discrets.

Le dernier chapitre présente les caractérisations électrochimiques réalisées pour chacun des composants de la cellule, qui ont permis, en jouant sur la structure et la microstructure de ces composants, d'en optimiser les performances. Une cellule complète avec tous ses composants

ainsi optimisés a été finalement réalisée par cofrittage et ses performances électrochimiques ont été estimées.

I. Etat de l'art et problématiques

I.1 Les piles à combustible

I.1.1 Histoire des piles à combustible

La pile à combustible est un dispositif de conversion de l'énergie découvert au XIX siècle, son principe de fonctionnement a été décrit par Sir William Grove en 1839 grâce à sa célèbre expérience (Stevens, 2000). Il s'agissait d'une cellule hydrogène-oxygène utilisant des électrodes de platine poreuses et de l'acide sulfurique comme électrolyte. Dans cette configuration, il montra que, sans contact direct entre les réactifs, l'hydrogène et l'oxygène se combinent en eau et produisent un courant électrique. Ainsi, il mit en évidence la conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique et la pile à combustible était née.

Par la suite, la pile à combustible ne suscita que peu d'intérêt pendant près d'un siècle, notamment à cause d'un manque d'efficacité des électrodes et surtout d'un coût trop élevé, mais aussi à cause du développement des accumulateurs au plomb (Rotureau, 2005 et Rieu, 2009).

Les programmes spatiaux des années 50 et 60 relancèrent le développement des piles à combustible notamment grâce au prototype de F.T Bacon de 1953 qui démontra leur potentiel pour des applications spatiales. La NASA les utilisa la première en tant que générateurs dans les véhicules spatiaux pour les programmes Gemini en 1963 puis Apollo en 1968. Par la suite, des prototypes d'automobile avec la pile AFC (Alkaline Fuel Cell) embarquées virent le jour aux Etats-Unis. Cette technologie profita également aux sous-marins de l'US Navy.

Par la suite, l'intérêt pour les piles à combustible resta marginal jusqu'au choc pétrolier de 1973. Les Etats-Unis, l'Europe et le Japon prirent conscience de l'importance d'être énergétiquement indépendants et se lancèrent dans une course au développement des piles à combustible. Des améliorations seront encore apportées avec l'apparition de membranes Nafion tenant lieu d'électrolyte. Dans les années 70-80, les premières installations fixes font leur entrée. Mais les piles restent chères, volumineuses, lourdes, avec une durée de vie insuffisante. L'Europe, à l'exception de l'Allemagne a suspendu ses travaux ; aux Etats-Unis et au Japon, les recherches se poursuivent.

Les piles à combustible connaissent à nouveau un intérêt au début des années 90. L'apparition d'une conscience environnementale collective, associée à une diminution sensible de la disponibilité des ressources énergétiques et facilitée par des progrès technologiques sur les matériaux, relance la recherche dans ce domaine. Les gouvernements et les industriels investissent en fonction du type de pile et des avancées technologiques de leurs composants. Aux Etats-Unis, le secteur des piles à combustible bénéficie d'un certain engouement des pouvoirs publics qui lancent des programmes de recherche et de démonstration comme PNGV (Partnership for a New Generation Vehicle) impliquant Ford, Chrysler et General Motors. En Europe, les programmes Joule et Brite-Euram portent principalement sur la recherche de nouveaux matériaux, sur l'accroissement des durées de vie des systèmes et la réalisation de bloc prototypes. Actuellement, la course au développement continue avec les divers PCRD (Programme-Cadre Européen de Recherche, de Développement Technologique et de Démonstration) 5 (1998–2002), 6 (2002–2006) et 7 (2007-2013). En France, l'ADEME, EDF et le CEA ont installé un réseau "PILE A COMBUSTIBLE" (PACo) en 1999. Ce réseau avait pour missions d'accélérer les recherches sur la pile à combustible en identifiant les verrous technologiques, d'animer la communauté scientifique autour d'un pôle d'expertise susceptible de valoriser et diffuser les avancées de la recherche, de développer les partenariats public-privé et de mener une réflexion prospective sur le développement de ces techniques. En 2005, le réseau français PACo a été remplacé par le programme PAN-H (Plan d'action sur l'hydrogène et les piles à combustible, 2005-2008) de l'ANR (Agence nationale de la recherche), suivi du programme HPAC (Hydrogène et piles à combustible) entre 2009 et 2010. Les différents axes de recherches des programmes Pan-H et HPAC ont été repositionnés en 2010 dans les programmes PROGELEC (Production Renouvelable et Gestion de l'Electricité) et TTD (Transport Terrestre Durable) de l'ANR. Notons aussi que trois groupements de recherche du CNRS (GDR), ITSOFC et PACEM, puis PACTE ont été consacrés aux piles à combustible.

I.1.2 Principes généraux des piles à combustible

Une pile à combustible est un dispositif permettant la conversion directe de l'énergie libre d'une réaction chimique en énergie électrique. L'énergie électrique ainsi convertie provient de l'échange électronique de la réaction chimique et non de la chaleur dégagée par cette dernière. Ainsi son rendement n'est pas soumis aux limitations du cycle de Carnot.

Les piles à combustible diffèrent des « piles classiques » par le mode de stockage du combustible, qui n'est plus emmagasiné dans le générateur, mais provient de l'extérieur de la pile. Par exemple, celui-ci est stocké directement dans le générateur dans le cas d'une pile au zinc par exemple ; cette pile est hors d'usage lorsque le zinc est consommé. Dans une pile à combustible, il faut remplir le réservoir de combustible et assurer une alimentation en air pour obtenir du courant électrique.

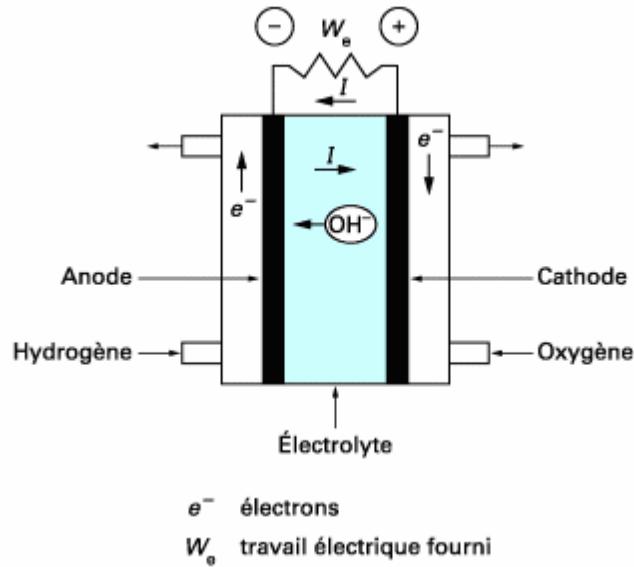


Figure I-1: Schéma de principe d'une cellule élémentaire de pile à combustible.
Exemple d'une pile H₂-Air à électrolyte alcalin (Stevens, 2000)

La Figure I-1 donne l'exemple d'une pile à combustible à électrolyte alcalin. Cette pile élémentaire est constituée de deux électrodes en contact avec un électrolyte. L'une des électrodes est alimentée en combustible (hydrogène ou hydrocarbure) et l'autre en comburant (oxygène ou air).

L'oxydation du combustible produit des électrons qui sont collectés à l'anode selon la demi réaction d'oxydo-réduction :



Les électrons sont prélevés à la cathode et permettent la réduction de l'oxygène selon la demi réaction d'oxydo-réduction :



Ces demi-équations électrochimiques opposées, consommant des électrons pour la cathode et produisant des électrons pour l'anode, sont à l'origine d'une différence de potentiel E entre les deux électrodes, appelée aussi f.é.m de la pile (force électro-motrice).

$$E = E_c^+ - E_a^- \quad \text{Équation I-3}$$

avec E_c et E_a , les potentiels de la cathode et de l'anode respectivement.

En circuit fermé, les électrons sont acheminés de l'anode vers la cathode, ce qui permet aux réactions de se poursuivre en établissant un flux d'électrons, autrement dit un courant électrique. Ce courant électrique engendre une chute ohmique ainsi qu'un déplacement des potentiels d'électrodes, appelée surtension d'activation. Une diminution de la tension aux bornes de la pile est alors observée lors du fonctionnement de la pile. Ainsi, comme illustré sur la Figure I-2, cette tension diminue de 1.23 V à courant nul à 0.7 V lorsque la pile délivre une densité de courant de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

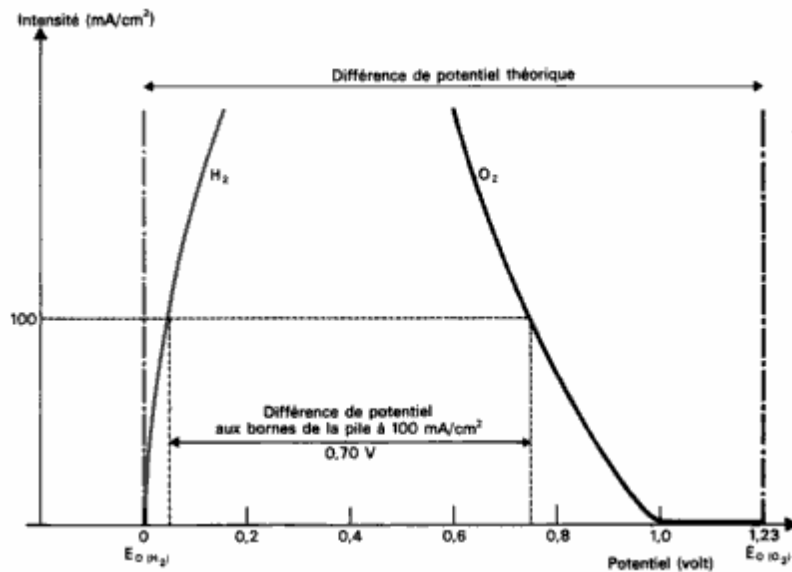


Figure I-2 : Courbes intensité-potential caractéristiques de chacune des électrodes d'une pile à combustible. Cas d'une pile H₂-Air à électrolyte alcalin. (Bréelle, 1972)

L'avantage essentiel d'une pile à combustible pour la production d'énergie électrique, par rapport à un moteur thermique couplé à un alternateur, est son rendement, très élevé. En effet, le rendement théorique réversible d'une machine thermique est donné par Carnot :

$$\varepsilon_r^{\text{thermique}} = \frac{W_r}{-\Delta H} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \text{Équation I-4}$$

avec W_r , le travail mécanique réversible fourni, ΔH , l'enthalpie de réaction de combustion de carburant, T_1 et T_2 , les températures absolues de fonctionnement de la machine.

Ce rendement est en général très faible et ne dépasse guère 40% dans le meilleur des cas (turbine à gaz par exemple), il est en général inférieur à 30% pour les moteurs à explosion (Stevens, 2000). A l'inverse, le rendement théorique réversible d'une pile à combustible est très élevé et n'est pas régi par le cycle de Carnot. Le travail d'une pile est égal à la variation d'enthalpie libre de la réaction chimique mise en jeu (Prigent, 1997).

$$W = -\Delta G \quad \text{Équation I-5}$$

Or, seul le travail correspondant au déplacement des électrons dans le circuit extérieur de la pile est récupérable, c'est le travail utile. Le déplacement des électrons et des ions à l'intérieur de la pile est dissipé sous forme de chaleur. Le travail utile peut être exprimé par :

$$W_u = nF(E_a - E_c) \quad \text{Équation I-6}$$

avec F la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction chimique, soit deux dans le cas de l'oxydation de l'hydrogène, $(E_a - E_c)$, la différence de potentiel aux électrodes ou la f.é.m.

De même on peut définir le travail maximum d'une pile

$$W_{\max} = -\Delta G = nF(E_a - E_c)_{\max} \quad \text{Équation I-7}$$

avec $(E_a - E_c)_{\max}$, la f.é.m maximale de la pile (tension à courant nul).

Le rendement énergétique d'une pile à combustible est défini comme le rapport entre l'énergie électrique produite et l'enthalpie de réaction chimique effectuée.

$$\eta = \frac{We}{\Delta H} \quad \text{Équation I-8}$$

Le rendement énergétique maximal est le rapport entre le travail maximal théorique fourni par la pile fonctionnant à température et pression constante et dans des conditions réversibles et la variation d'enthalpie de la réaction considérée.

$$\eta_r = \frac{W_{\max}}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \quad \text{Équation I-9}$$

Ce rendement théorique réversible ou rendement maximal est en général très élevé, $\eta_r=95\%$ à 25°C pour une pile à hydrogène.

Le rendement énergétique que l'on obtient en pratique est bien inférieur au rendement théorique maximal car la tension aux bornes de la pile est toujours inférieure à la f.é.m. (tension à courant nul). Ainsi le rendement global sera affecté par le rendement de tension.

$$\eta_U = \frac{E_a - E_c}{(E_a - E_c)_{\max}} \quad \text{Équation I-10}$$

En reprenant l'exemple de la figure 2, ce rendement de tension est de $\eta_U=0.7/1.23=56.9\%$, pour une densité de courant de 100 mA.cm^{-2} .

En laissant de côté la problématique de rendement de matière, liée à la suralimentation volontaire en combustible de la pile, mais nécessaire à son bon fonctionnement, ainsi que la consommation énergétique des accessoires de la pile (compresseur d'air principalement), on obtient un rendement global de

$$\eta_{\text{pile}} = \eta_r \eta_U = 0.95 \times 0.569 = 54\%$$

Ce rendement chute à environ 40% en prenant en compte les phénomènes évoqués précédemment. Cependant, cette valeur finale de 40% rend la pile à combustible toujours très compétitive face au rendement final d'un moteur couplé à un alternateur.

I.1.3 Les principaux types de piles à combustible

Il existe actuellement six types principaux de piles à combustible. La norme veut que le type de pile soit identifié en fonction de la nature de son électrolyte (Prigent, 1997) (Tableau I-1). Ainsi on distingue les piles dites « basse température » puisqu'elles fonctionnent à des températures n'excédant pas 100°C . Dans cette catégorie, on trouve les piles à électrolyte alcalin (Alkaline Fuel Cell : AFC). Ce type de pile a été employé dans les missions Apollo. Dans la même catégorie « basse température », on trouve également les piles à membrane polymère échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell : PEMFC), actuellement en cours de développement pour des applications de transport, notamment dans l'automobile. Leur coût élevé dus principalement à l'utilisation du platine ainsi que leur faible durée de vie sont les deux principaux freins à leur essor.

Ensuite, viennent les piles fonctionnant à des températures de l'ordre de 200°C et utilisant l'acide phosphorique comme électrolyte (Phosphorique Acid Fuel Cell : PAFC). Leur température de fonctionnement leur offre l'avantage de pouvoir travailler directement avec du gaz naturel. Cependant l'utilisation d'un électrolyte liquide limite leur durée de vie (évaporation).

On trouve ensuite les piles travaillant à hautes températures, c'est-à-dire entre 400 et 1000°C. Ces piles utilisent des carbonates fondus comme électrolyte (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC). C'est d'ailleurs leur principal défaut puisque cet électrolyte est très corrosif pour leur anode en nickel. Et enfin viennent les piles à oxydes conducteurs protoniques (Protonic Ceramic Fuel Cell : PCFC) et anioniques (Solid Oxyde Fuel Cell : SOFC) qui présentent actuellement le rendement énergétique le plus élevé.

	Piles basse température		Piles moyenne température	Piles haute température		
Type	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	PCFC	SOFC
Température de fonctionnement	80°C	80°C	200°C	600-700°C	400-600°C	600-900°C
Electrolyte	KOH	Nafion	H ₃ PO ₄	NaCO ₃ , LiCO ₃ Fondus	Céramique Oxyde solide	Céramique Oxyde solide
Combustible	H ₂ pur	H ₂ pur	H ₂ , CO ou CH ₄ (reformé)	H ₂ , CO	H ₂ , CO	H ₂ , CH ₄
Espèce mobile dans l'électrolyte	OH ⁻	H ₃ O ⁺	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	H ⁺	O ²⁻
Durée de vie d'une cellule	-	3000 h	40 000 h	40 000 h	-	50 000 h
Applications	Spatial (Apollo, Gemini)	Transport	Stationnaire et auxiliaire de puissance	Stationnaire	Stationnaire	Stationnaire et auxiliaire de puissance

Tableau I-1 : Les différents types de piles à combustible.

I.1.4 Avantages et inconvénients des piles à combustible

Finalement, quel que soit le type de pile considéré, ces convertisseurs électriques présentent un certain nombre d'avantages et d'inconvénients communs. Tout d'abord, comme dit précédemment, les piles à combustible ont un rendement de conversion énergétique élevé, grâce à la conversion directe de l'enthalpie libre de la réaction chimique en énergie électrique. Selon la pile, ce rendement est supérieur ou égal à 50%. Il peut même être augmenté à 80%, pour les piles fonctionnant à haute température comme les SOFC, si la chaleur dégagée par le système est valorisée ; on parle alors de co-génération (électricité et chaleur). Les piles à combustible sont également modulables. En effet, le rendement énergétique d'une pile est indépendant de sa taille. Il est donc possible de développer une large gamme de produits de différentes tailles selon la puissance désirée. Les piles à combustible rejettent moins de gaz nocifs à l'environnement (CO_2 , NO_x) et fonctionnent sans nuisance sonore par rapport d'autres sources d'énergies thermiques.

Il reste tout de même deux problèmes majeurs communs à tous ces systèmes : leur durée de vie et leur coût. Quel que soit le système, les matériaux utilisés sont onéreux. Par exemple, on utilise du platine dans les PEMFC comme catalyseur et la durée de vie de ces piles (~1000h) est limitée par le vieillissement de la membrane polymère. Les SOFC sont réalisées à partir des céramiques fonctionnelles comportant des terres rares qui se révèlent aussi très chères. Les problèmes rencontrés viennent ici de la température de fonctionnement qui entraîne une dégradation des matériaux utilisés.

Après cette présentation globale, le cas particulier des piles à oxydes solides (SOFC) va être développé.

I.2 Les SOFC

I.2.1 Principe de fonctionnement

La pile à combustible SOFC peut être définie comme un système électrochimique composé de plusieurs couches céramiques fonctionnelles produisant de l'électricité à partir d'un combustible et d'un comburant gazeux au voisinage de 800°C. Le principe de fonctionnement d'une cellule SOFC est illustré sur la Figure I-3.

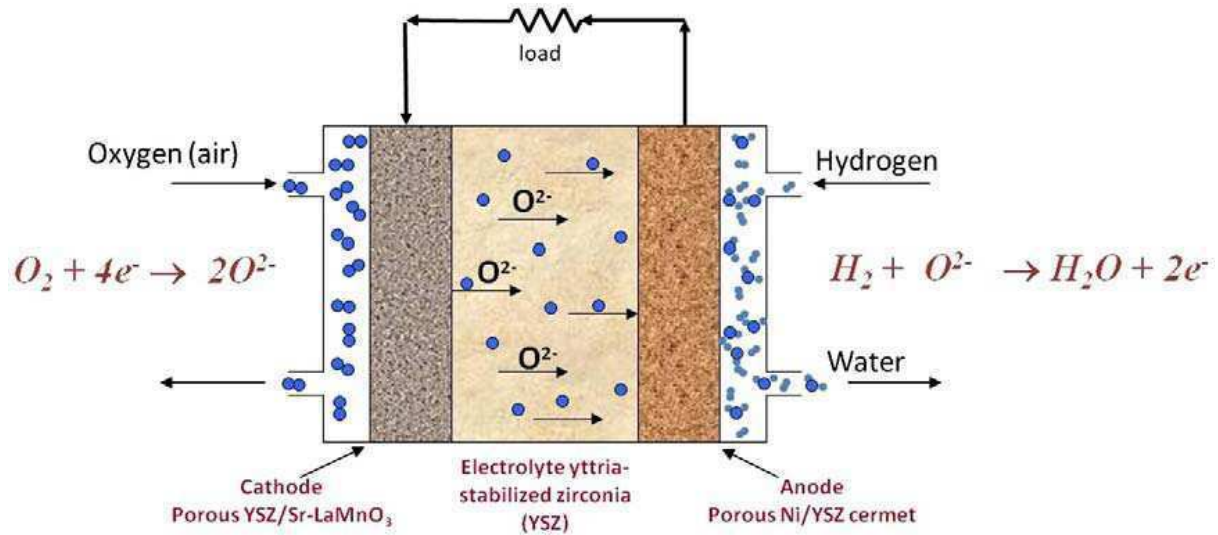
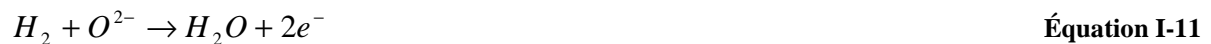


Figure I-3 : Schéma d'une cellule élémentaire de pile à combustible SOFC et matériaux classiques

Une cellule consiste en un assemblage de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte isolant électrique et conducteur ionique. L'une des électrodes, l'anode, est alimentée en combustible (hydrogène ou méthane) et l'autre, la cathode, en comburant (oxygène ou air). L'anode, permet l'oxydation de l'hydrogène en eau selon la demi-réaction :



Tandis que la cathode permet la réduction de l'oxygène en anions selon la demi-réaction :



Les électrons passent dans le circuit extérieur, de l'anode vers la cathode, et fournissent un travail électrique. Les différentes atmosphères de fonctionnement des électrodes ainsi que les températures de fonctionnement élevées imposent un cahier des charges précis pour chacun des matériaux. Les paragraphes suivants sont consacrés aux différents matériaux utilisés en SOFC.

I.2.2 L'électrolyte

Cahier des charges

Dans une SOFC, l'électrolyte est un conducteur ionique permettant le transport des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode en séparant les deux demi-réactions électrochimiques. On demande à un électrolyte d'être :

- Bon conducteur ionique (0.1 S.cm^{-1} à 1000°C)
- Isolant électrique
- Chimiquement stable à haute température
- Chimiquement stable sous atmosphère réductrice et oxydante
- Chimiquement stable par rapport aux autres composants de cellules lors de la fabrication et pendant l'utilisation
- Imperméable aux gaz, c'est-à-dire exempt de porosité ouverte
- Compatible thermo-mécaniquement avec les autres composants
- Peu coûteux et facile à mettre en forme

(Wincewicz, 2005), (Aguadero, 2012)

Matériaux utilisés

- Les électrolytes à base de zircone

Les zircons stabilisés sont les matériaux les plus classiquement utilisés, avec notamment la zircone yttrée 8% (8YSZ). La 8YSZ remplit le cahier des charges cité précédemment. Matériau incontournable des SOFC, son utilisation est très répandue. Ce matériau présente une conductivité purement ionique et est très stable chimiquement vis-à-vis des atmosphères réductrices et oxydantes (Aguadero, 2012).

La zircone pure ZrO_2 se présente en phase monoclinique à température ambiante. Cette phase monoclinique se transforme en phase quadratique à 1170°C et devient cubique à structure fluorine à partir de 2370°C (Figure I-4). Or, c'est cette structure fluorine qui offre les meilleures propriétés de conduction ionique et il est nécessaire de la stabiliser dans toute la gamme de température de fonctionnement d'une cellule (température ambiante à 900°C), afin de tirer le meilleur profit du matériau. Avec un taux approprié d'oxyde aliovalent (Y_2O_3), utilisé comme dopant, on peut stabiliser cette phase cubique (Figure I-4). Et simultanément, le dopant donne à la zircone ses propriétés de conductivité ionique en créant des lacunes électroniques. Pour expliquer cette stabilisation, on peut considérer que l'ion Zr^{4+} est trop petit pour maintenir une structure cubique dans laquelle le nombre de coordination d'ions oxygène est de huit (six dans le cas d'une phase monoclinique). Le dopage à l'Yttrium, ou par une autre terre rare, permet de baisser ce nombre de coordination à 6 ou 7 grâce aux lacunes d'oxygène ainsi formées, stabilisant ainsi la phase cubique (Wincewicz, 2005).

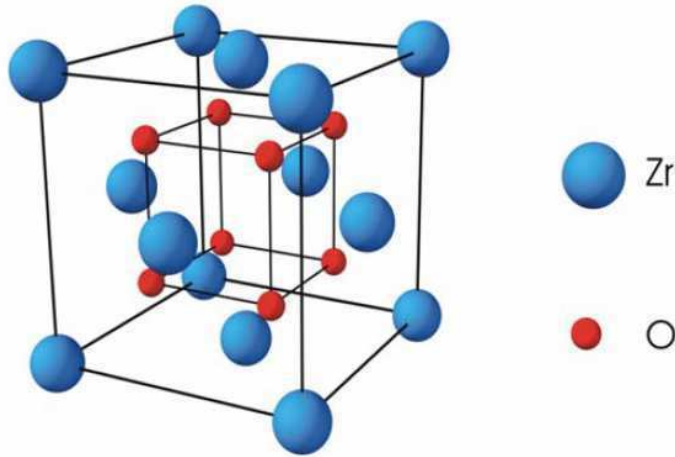


Figure I-4 : Structure cristallographique fluorine cubique de la zircone (Grosjean, 2004)

Ce matériau trouve actuellement ses limites car son utilisation impose une température de fonctionnement élevée ($>800^{\circ}\text{C}$) pour garantir une conductivité ionique suffisante ($0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Comme il est montré sur la Figure I-5, plusieurs matériaux surpassent largement la zircone yttrée en terme de conductivité ionique.

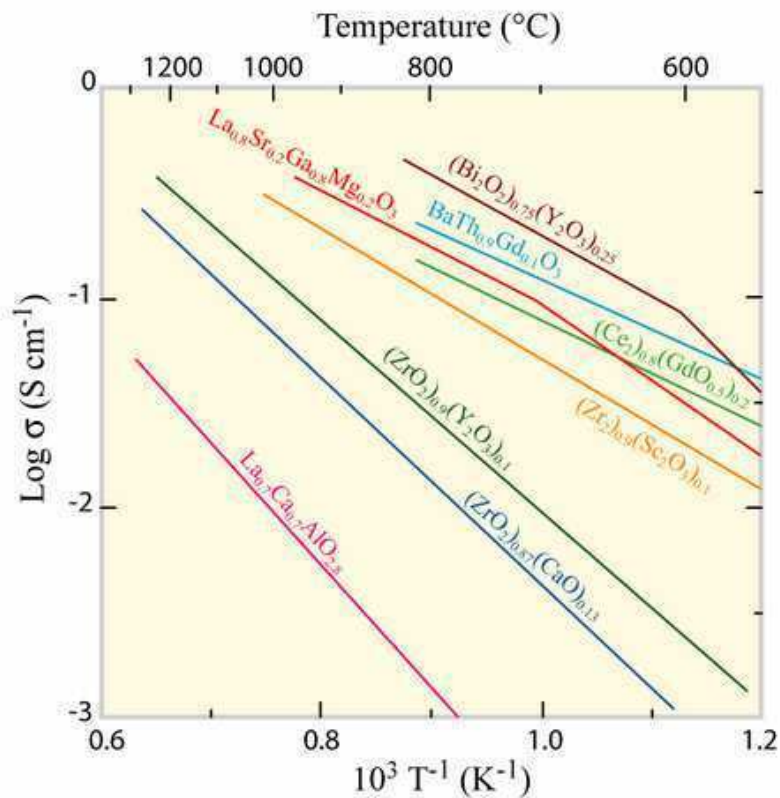


Figure I-5 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique de quelques électrolytes en fonction de la température (Singhal, 2004).

L'oxyde de scandium permet aussi de stabiliser la zircone (ScSZ) dans sa phase cubique. De même valence que l'yttrium, il offre des propriétés de conduction ionique bien meilleures que la 8YSZ (Figure I-5). En effet la conductivité de 10ScSZ est d'environ 0.15 S.cm^{-1} à 800°C , soit environ celle de 8YSZ à 1000°C (Arachi, 1999) (Tableau I-2). Cela vient du fait que le l'ion scandium provoque moins de distorsion de paramètres de maille que l'ion yttrium. En effet, le rayon atomique de l'ion scandium Sc^{3+} de 0.87 \AA est bien plus proche de celui de l'ion Zr^{4+} (0.84 \AA) que l'ion Y^{3+} (1.02 \AA). (Molenda, 2007). Le paramètre de maille de ScSZ est donc plus petit que celui de YSZ, permettant un déplacement plus facilement activé des anions d'oxygènes dans le réseau de lacunes. La Figure I-6 montre comment le rayon ionique du dopant affecte la conductivité électronique de la zircone. Un dopage de 8-12% au Sc_2O_3 offre la conductivité optimale. Or cette gamme de dopage entraîne une transition de phase cubique-rhomboédrique à $600\text{-}700^\circ\text{C}$ (Badwal, 2000) qui dégrade la conductivité du matériau et entraîne des problèmes mécaniques (fissures). Il est cependant possible de stabiliser complètement cette phase cubique dans tout le domaine d'utilisation en ajoutant d'autres dopants, Ti_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 ou Al_2O_3 (Hirano, 2003).

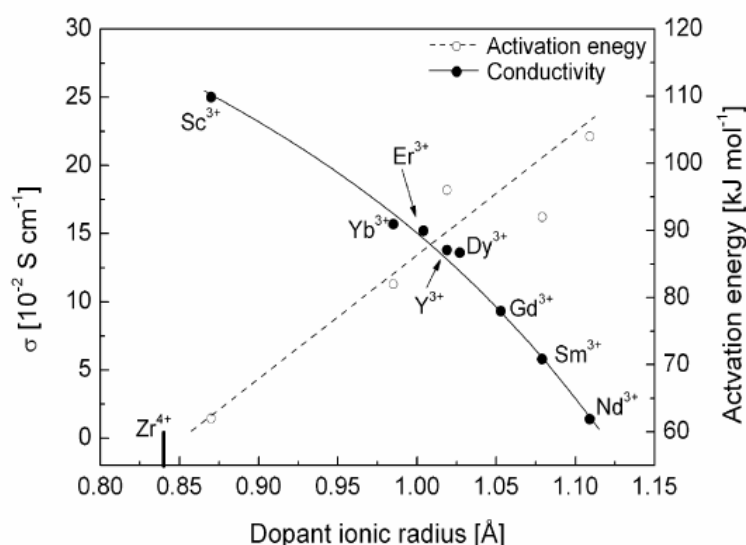


Figure I-6 : Influence du rayon ionique sur la conductivité électrique et sur l'énergie d'activation du système ZrO_2 -dopant. (Arachi, 1999)

L'ajout de CeO_2 au système ScSZ permet donc de stabiliser la phase cubique. Des tests de vieillissement menés par Lee sur le système 10Sc1CeSZ ont montré que ce matériau gardait une conductivité ionique pratiquement constante sur une durée de 600h alors que la conductivité de 10ScSZ se dégradait fortement sur cette même durée (Lee, 2005). Le dopage

à l'alumine ne permet de stabiliser la phase cubique que pour certaines températures de frittage (Tietz, 1997). Ainsi selon cet auteur, il n'est possible d'obtenir un matériau présentant 100% de phase cubique que pour une température de frittage inférieure à 1100°C ou supérieure à 1500°C. Par ailleurs, l'alumine a tendance à ségréger aux joints de grains, nuisant à la conductivité. D'après Haering, le dopage de 10ScSZ avec l'oxyde de titane conduit à une diminution de la conductivité (Haering, 2005). L'oxyde d'yttrium stabilise tout aussi bien la phase cubique de 10ScSZ mais a montré une dégradation de 10% sur sa conductivité après un vieillissement de 1500h à 800°C (Politova, 2004). L'ajout de dopant diminue toujours la conductivité de ScSZ, et de ce point de vue, il semble que le système 10Sc1CeSZ présente une des meilleures conductivités et soit actuellement le plus utilisé parmi les zircons scandiés (Laguna-Bercero, 2009).

- Les électrolytes à base de cérine

Les électrolytes à base de cérine sont meilleurs conducteurs ioniques que les électrolytes à base de zircone ; notamment les cérines dopées à l'yttrium (YDC), au gadolinium (GDC) ou au samarium (SDC) sont les plus connues (Figure I-5). Le principal inconvénient de ces matériaux est de présenter une conductivité électronique sous atmosphère réductrice, liée à la réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} . Cette conductivité électronique de l'électrolyte court-circuite la pile, baisse la tension aux bornes de la pile et rend rédhibitoire son utilisation à des températures supérieures à 700°C. L'utilisation de cet électrolyte reste tout de même possible pour des températures inférieures de 500 à 600°C. En SOFC on utilise généralement ce matériau comme barrière de diffusion de côté cathodique (Wang, 2007) (entre un électrolyte de zircone et la cathode), afin de prévenir la formation de phases néfastes.

Approximate and example conductivities (S cm^{-1}) for select electrolyte materials ^a									
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	Average (600–800 °C)	Rank of average (600–800 °C)	Average (800–1000 °C)	Rank of average (800–1000 °C)
Zirconia electrolytes									
YSZ	2.82E-03	8.29E-03	2.00E-02	4.13E-02	7.64E-02	1.04E-02	8	4.59E-02	8
SSZ	2.51E-02	5.38E-02	1.00E-01	1.67E-01	2.58E-01	5.96E-02	5	1.75E-01	5
CaSZ	1.78E-04	8.69E-04	3.16E-03	9.23E-03	2.28E-02	1.40E-03	9	1.17E-02	9
Ceria electrolytes									
GDC	2.82E-02	7.30E-02	1.58E-01	3.01E-01	5.18E-01	8.66E-02	4	3.26E-01	2
YDC	1.00E-02	2.01E-02	3.55E-02	5.68E-02	8.46E-02	2.19E-02	6	5.90E-02	6
CDC	5.01E-03	1.30E-02	2.82E-02	5.36E-02	9.21E-02	1.54E-02	7	5.80E-02	7
Lanthanum electrolytes									
LSGM	3.16E-02	7.69E-02	1.58E-01	2.89E-01	4.79E-01	8.90E-02	3	3.09E-01	4
LSGMC	5.62E-02	1.20E-01	2.24E-01	3.74E-01	5.77E-01	1.34E-01	2	3.92E-01	1

Tableau I-2 : Electrolytes et propriétés associées (Wincewicz, 2005)

- Les matériaux à base de bismuth

La conductivité des oxydes à base de bismuth est la plus élevée de tous les matériaux d'électrolyte (figure I-5). Mais la phase la plus conductrice, δ , n'existe que dans une gamme restreinte de température (729-825°C) (Molenda, 2007) et ce matériau est très facilement réduit en Bi métallique sous atmosphère à faible pression partielle en oxygène ($p_{O_2} < 10^{-13}$ atm) dans cette gamme de température (Sammes, 1999). L'utilisation du Bi_2O_3 non modifié n'est donc pas possible en SOFC. Ce matériau peut être stabilisé avec différents éléments d'addition comme Y_2O_3 , Gd_2O_3 ou Ta_2O_5 mais il présente toujours des problèmes de stabilité chimique en atmosphère réductrice.

- Les électrolytes à base de gallate de lanthane

Les matériaux d'électrolyte à structure pérovskite sont une alternative aux matériaux à base de zircone et de cérine. De formule $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ (LSGM), ils présentent des conductivités ioniques supérieures à YSZ (Singhal, 2002) (Figure I-5). Ces matériaux présentent aussi nombre de défauts qui compromettent leur utilisation. Leur prix, dû notamment au gallium, est élevé (Badwal, 1997). Ils sont instables sous atmosphère à faible pression partielle d'oxygène ou réductrice (Ivers-Tiffée, 2001) à cause de l'évaporation du gallium. Et enfin, leurs vitesses de fluage sont très élevées par rapport à celle de YSZ dans la gamme de température de fonctionnement de la pile, ce qui compromet leur stabilité mécanique à long terme.

- Nouveaux matériaux potentiels d'électrolyte

Des matériaux à structures autres que fluorine ou pérovskite, comme les oxyapatites, peuvent être pris en considération comme des potentiels matériaux d'électrolyte. Ces matériaux présentent des conductivités ioniques très intéressantes mais leur mise en forme nécessite des températures de frittage très élevées (au-delà de 1600°C), ce qui les rend moins attractifs (Rotureau, 2005).

Bilan

Finalement, ce sont les matériaux à base de zircone qui demeurent les plus utilisés comme électrolytes, et notamment la zircone yttrée 8% (8YSZ). La conduction ionique de la zircone yttrée est la plus basse de tous les matériaux cités précédemment, mais ses propriétés de stabilité chimique et son coût la rendent toujours compétitive. Le système ZrO_2 -8% Y_2O_3 a fait

ses preuves et reste le plus utilisé dans les laboratoires mais aussi dans l'industrie. Des entreprises comme Westinghouse ou Htceramix commercialisent des empilements incluant la zircone yttrée comme électrolyte. Malgré son coût plus élevé, la zircone scandiée offre tous les avantages de la zircone yttrée avec une conductivité ionique bien meilleure, c'est-à-dire environ deux fois plus élevée à 700°C. Son coût interdit d'envisager une cellule à architecture électrolyte-support, en raison de l'épaisseur requise de l'électrolyte (80 – 150 μm) mais son utilisation en tant qu'électrolyte mince (8 – 20 μm) est possible dans une architecture anode support. C'est actuellement un des meilleurs compromis du marché. Au cours de ces travaux, c'est donc une zircone stabilisée aux oxydes de scandium et de cérium qui a été retenue comme matériau d'électrolyte.

I.2.3 L'anode

Cahier des charges d'une anode de pile SOFC

L'anode doit permettre la réaction d'oxydation de l'hydrogène en eau. Les propriétés suivantes sont requises pour assurer cette fonction :

- Bon conducteur électrique (100 S.cm^{-1})
- Bon conducteur ionique
- Catalyseur vis-à-vis de l'hydrogène ainsi que de certains hydrocarbures
- Thermo-mécaniquement proche des autres matériaux de cellule
- Stable sous atmosphère réductrice aqueuse
- Chimiquement compatible avec l'électrolyte
- Présenter une grande densité de sites réactionnels
- Coût raisonnable

Les matériaux utilisés

L'anode d'une pile à combustible SOFC assure l'oxydation, à haute température, du combustible (hydrogène ou autre). Ces conditions de fonctionnement imposent l'utilisation de matériaux insensibles à une atmosphère réductrice à haute température. Le choix s'est alors d'abord orienté vers des matériaux conducteurs électroniques monophasés comme le graphite, l'oxyde de fer ou des métaux présentant une activité catalytique intéressante vis-à-vis de l'hydrogène comme le nickel ou bien le platine (Molenda, 2007). Le principal inconvénient de ces anodes, hormis le coût trop élevé pour le platine, était leurs médiocres performances

électrochimiques. Ces matériaux étaient aussi inadaptés en raison de leur coefficient de dilatation thermique plus élevé que celui de la zircone et ils souffraient aussi de divers problèmes de vieillissement. Dans des matériaux monophasés, la réaction électrochimique se produit uniquement à l'interface électrode/électrolyte, limitant ainsi grandement le nombre de sites réactionnels appelés lignes triples (TPBs : Triple Phase Boundaries) et entraîne une résistance de polarisation élevée, comme illustré sur la Figure I-7.

Par conséquent, il a été proposé d'augmenter les performances électrochimiques de l'anode en proposant un matériau offrant plus de sites réactionnels. Le nombre de lignes triples a pu être augmenté par l'utilisation de matériaux composites combinant les propriétés de conduction électronique et ionique. Ces matériaux permettent la réaction électrochimique dans un volume d'électrode et non plus sur une surface. Il s'agit généralement de cermets à porosité ouverte dans lesquels percolent un réseau de métal assurant la conductivité électronique et un réseau de céramique conductrice ionique assurant ainsi la conductivité des ions O^{2-} (Figure I-7).

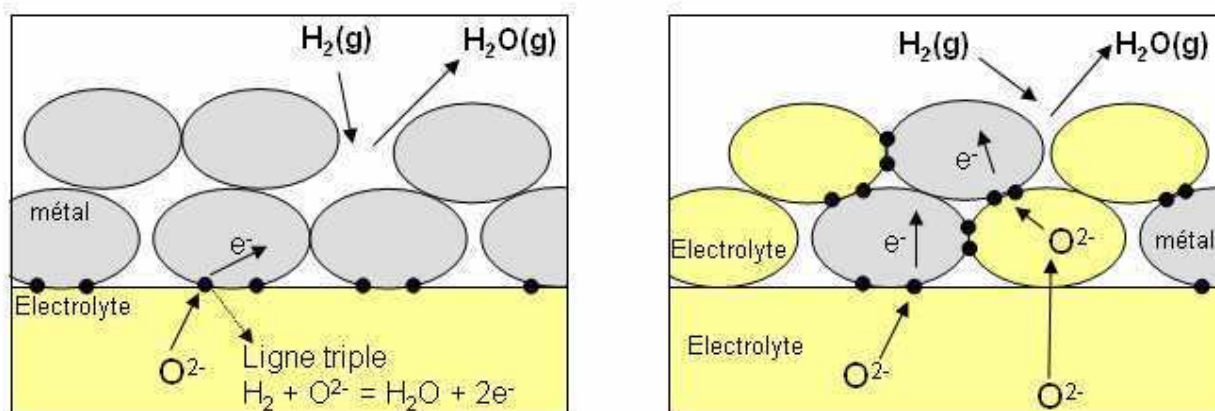


Figure I-7 : Schéma de la couche fonctionnelle d'une électrode métallique (gauche) et d'une électrode de type cermet (droite).

Le matériau classiquement utilisé depuis plus de trente ans est le cermet nickel/zircone yttrée (Ni/8YSZ) (Spacil, 1970). Il répond effectivement à la plupart des spécificités requises pour un matériau d'anode SOFC.

- Le cermet Ni/8YSZ

C'est un matériau bien connu, présentant d'excellentes propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrogène et du méthane, bon marché et sur lequel on a beaucoup de recul. Il est, de ce fait, très apprécié par les industriels.

On y trouve une proportion de nickel de l'ordre de 40 à 60 %^{vol} (Wincewizc, 2005) ainsi qu'une porosité typique de 20 à 40% pour acheminer les gaz. La proportion de nickel est toujours supérieure à 30 %^{vol} pour assurer la conductivité électronique par percolation des particules de nickel (Dees, 1987). Cette proportion de nickel permet de garder un coefficient de dilatation thermique proche de la zircone. Malgré tous ces avantages, ce matériau souffre d'un inconvénient majeur. En effet, le nickel fritte dans la gamme de température de fonctionnement d'une SOFC, ce qui provoque une agglomération des particules de nickel nuisant à sa percolation et réduisant le nombre de sites réactionnels. Il en résulte une dégradation des performances au cours de l'utilisation (Simwonis, 2000). Ce problème, entre autres, justifie l'orientation des recherches actuelles visant à réduire la température de fonctionnement des SOFCs pour augmenter leur durée de vie. S'ajoute à cela des problèmes de dépôts carbonés ; en fonctionnement sous méthane, le nickel catalyse la réaction de craquage de l'hydrocarbure, à l'origine de la formation de dépôts carbonés nuisant aux performances.

Comme énoncé précédemment, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études d'optimisation. Ainsi, il est acquis que la densité de lignes triples dépend du taux de chaque phase Ni ou YSZ, de leur distribution et de leur continuité, mais aussi de la taille des particules (Kim, 2007 et Lee, 2002). Pour obtenir les meilleures performances possibles, il est nécessaire d'avoir des contacts YSZ-YSZ, Ni-Ni et Ni-YSZ très intimes (Kawada, 1990). Des tailles de particules très fines sont privilégiées. Cependant, il a été montré qu'à l'extrême, des particules trop petites limitent le transport des ions O^{2-} vers les sites réactionnels. Différentes recherches menées sur l'optimisation du rapport de taille entre YSZ et Ni mènent à des conclusions assez différentes. Ainsi Lee et al (Lee, 1997) ont montré que l'on obtenait les meilleurs performances quand les particules de Ni et de YSZ avaient sensiblement la même taille. A l'inverse, Van Berkel et al, proposent une anode avec un rapport 10 de la taille des particules de YSZ sur celles de Ni (Van Brekel, 1994). Le procédé de mise en forme de l'anode joue également une influence dans la distribution des particules. Des étapes d'optimisation du taux de particules sont toujours nécessaires à la fabrication d'un nouveau cermet.

Bien que ce matériau soit prépondérant dans l'application anodique, d'autres cermets ont également été étudiés.

- Les autres cermets

Malgré les meilleures propriétés de conduction ionique de la zircone scandiée (SSZ) par rapport à la zircone yttrée, les cermets Ni-SSZ ont montré des performances pratiquement identiques aux classiques Ni-YSZ (Sumi, 2004). Kishimoto et al ont attribué ce comportement à une transformation de phase cubique→quadratique se déroulant à la surface des particules sous atmosphère réductrice (Kishimoto, 2008).

La cérine dopée devient conductrice électronique sous atmosphère réductrice (réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+}), elle peut donc à ce titre être utilisée comme anode. Cependant, sa conductivité électronique est relativement faible et on préfère l'associer à un métal, nickel ou cuivre généralement, pour former un cermet Ni-CGO ou Cu-CGO. Les cermets à base de cérine présentent de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de l'utilisation directe du méthane et sont moins sujets à la formation de dépôts carbonés que les cermets Ni/YSZ (Fergus, 2006).

Le remplacement du nickel par le cuivre dans un cermet à base YSZ permet de réduire la formation de carbone (Atkinson, 2004). Les cermets Cu-YSZ sont moins chers que ceux à base de nickel et ont montré une meilleure résistance au cokage hydrocarboné. Cependant, comme le cuivre n'est pas aussi bon catalyseur que le nickel, l'ajout de cérine, formant le système Cu/CeO₂/YSZ, est nécessaire comme catalyseur de la réaction d'oxydation du combustible pour atteindre des performances satisfaisantes (Gorte, 2000).

Les systèmes Co-YSZ et Ru-YSZ ont également été étudiés. Le cobalt présente comme avantage, par rapport au nickel, d'avoir un potentiel d'oxydation plus haut. Il ne s'oxyde pas dans une atmosphère humide et lors de cyclages thermiques. Il n'est pas couramment utilisé en raison de son coût élevé. Le ruthénium, quant à lui, a une température de fusion (2310°C) plus élevée que celle du nickel (1455°C) et n'est pas sujet aux phénomènes d'agglomération des particules. Il présente en outre de meilleures propriétés électrocatalytiques que le nickel vis-à-vis de l'hydrogène. Mais, là aussi, son coût très élevé limite son utilisation.

- Les matériaux alternatifs aux cermets

Des candidats potentiels pour les matériaux anodiques sont des oxydes à conduction mixte ionique et électronique (MIEC pour Mixed Ionic and Electronic Conductor) appartenant à la famille des perovskites. Ils sont décrits par la formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Mn, Fe, Co, Ni). Leur conductivité mixte ionique-électronique est un atout majeur, puisque dans ce cas, la réaction d'oxydation de l'hydrogène peut se produire sur toute la surface du matériau et n'est

plus localisée uniquement aux TPBs. Ces matériaux sont stables à des pressions partielles d'oxygène faibles. Toutefois, une recherche étendue sur l'optimisation de la composition chimique et de la microstructure, ainsi que sur la maximisation de la conductivité électronique et l'amélioration de la stabilité chimique sous atmosphère réductrice reste nécessaire (Molenda, 2007).

Sur la base de ces recherches, le cermet Ni-YSZ reste encore le matériau anodique de référence. C'est donc celui-ci qui a été retenu comme anode dans ce travail de thèse, comme pour les travaux réalisés antérieurement au CEA de Grenoble (Lay, 2009), (Périllat, 2009).

I.2.4 La cathode

Cahier des charges d'une cathode de SOFC

La cathode ou électrode à air permet la réduction de l'oxygène en ions O^{2-} . Les propriétés suivantes sont requises pour remplir le cahier des charges d'une cathode.

- Bon conducteur électronique
- Bon conducteur ionique
- Chimiquement compatible avec l'électrolyte
- Stable sous atmosphère oxydante
- Présenter une grande densité de lignes triples
- Catalyser la réaction de dissociation de l'oxygène
- Coefficient d'expansion thermique proche des autres matériaux de cellule
- Coût raisonnable

Les matériaux utilisés

Les matériaux de cathode qui ont fait l'objet du plus grand nombre de recherches sont sans conteste les oxydes à structure pérovskites de formule ABO_3 avec A une terre rare et B un métal de transition. Ainsi, les manganites de lanthane substitués au strontium sont les matériaux de cathode les plus connus. Ces matériaux présentent une conductivité électronique quasiment pure et donc, une faible conductivité ionique (Bell, 2000), (Molenda, 2007). Ils sont généralement associés à 8YSZ pour fournir une phase conductrice ionique, tout en augmentant le nombre de lignes triples. Le composite LSM-8YSZ a été aussi largement étudié (Kee, 2005). Cependant ce matériau nécessite l'utilisation d'une température élevée, pour

dissocier de façon efficace l'oxygène. Il devient très vite l'élément limitant de cellule en fonctionnement aux températures intermédiaires visées actuellement (600-700°C) (Wincewicz, 2005). C'est un matériau bientôt obsolète.

Pour répondre à la demande d'abaissement de la température de fonctionnement, des matériaux à structure pérovskite plus performants ont été développés. Il s'agit de matériaux à conductivité mixte électronique et ionique. La réaction de dissociation de l'oxygène peut ainsi avoir lieu sur toute la surface du matériau d'électrode et non plus uniquement sur les lignes de contact triple LSM/YSZ/gaz (Figure I-8).

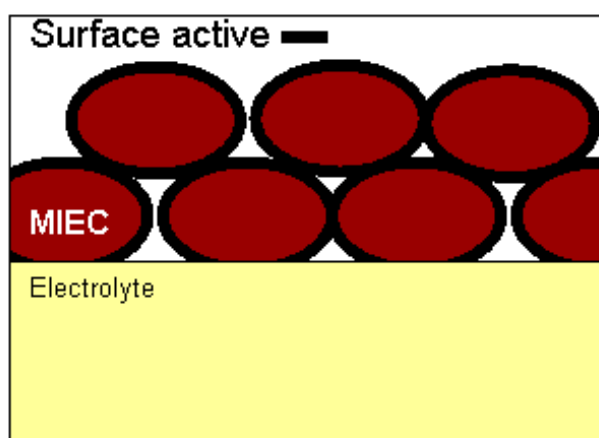


Figure I-8 : Schéma d'un matériau d'électrode à conductivité mixte ionique et électronique, MIEC (mixte ionic and electronic conductor)

Parmi ces matériaux, se trouvent les cobaltites et les ferrites de lanthane (La,Sr)CoO₃ (LSC) et (La,Sr)(Co,Fe)O₃ (LSCF). Ces matériaux présentent des propriétés électrochimiques tout à fait intéressantes vis-à-vis de la dissociation de l'oxygène à température intermédiaire (600°-700°C) mais leurs coefficients de dilation thermique de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour LSC et de $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour LSCF découragent leur utilisation avec un électrolyte de zircone. ($\alpha_{\text{YSZ}} \approx 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Il n'est pas non plus envisageable de créer un composite LSC/YSZ ou LSCF/YSZ, afin d'ajuster leur coefficient de dilatation thermique, puisque ces matériaux réagissent chimiquement avec la zircone pour créer des phases résistives de type pyrochlore La₂Zr₂O₇ (Kostogloudis, 2000). En revanche, de bonnes performances de cellule ont pu être obtenues avec ces matériaux sur un électrolyte de cérine, notamment grâce à l'accord des coefficients de dilatation thermiques ($\alpha_{\text{cérine}} \approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (Steele, 1995). Le composite

LSCF/CGO a aussi été étudié, toujours avec un électrolyte de cérine, et a montré d'excellentes performances dans une large gamme de température entre 550°C et 800°C (Nielsen, 2011).

Parmi les derniers matériaux de cathode étudiés, certains présentent une phase de Ruddlesden-Popper de formule générale $A_{n+1}MnO_{3n+1}$. Les plus prometteurs d'entre eux sont les nickelates de lanthanides, $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$), qui se démarquent par une bonne conductivité électronique et ionique (Amow, 2006), (Mauvy, 2003). Leur conductivité mixte ionique et électronique leur permet d'afficher des résistances de polarisation prometteuses à des températures intermédiaires : $0.93\Omega.cm^2$ à 700°C (Sun, 2008). Les nickelates ont également l'avantage d'avoir un coefficient de dilation thermique bien plus proche de l'électrolyte que les cobaltites et les ferrites cités précédemment, $\alpha_{Ln_2NiO_{4+\delta}} \approx 13 \times 10^{-6} K^{-1}$ et notamment le Nd_2NiO_4 avec un coefficient de dilatation thermique de $12,7 K^{-1}$ (Boehm, 2005). Le composé Nd_2NiO_4 se démarque également des autres nickelates par sa faible réactivité avec l'électrolyte dans la plage de température de fonctionnement de la pile (700 - 800°C) (Mauvy, 2005) et après un frittage à 1200°C (Mauvy, 2003). On entend par réactivité chimique la facilité à former des phases isolantes de type pyrochlore $Ln_2Zr_2O_7$ citées précédemment.

Compte tenu de tous ces avantages, c'est donc le nickelate de néodyme Nd_2NiO_4 qui a été sélectionné comme matériau de cathode pour ces travaux de thèse. Une couche de barrière de diffusion en CGO, classiquement utilisée avec ce matériau, sera insérée entre l'électrolyte et la cathode pour éviter la formation de phases résistives (Ferchaud, 2011), (Luebbe, 2009).

I.3 Les architectures et évolutions des technologies

A ce jour, deux principales architectures de pile SOFC sont développées, planaire et tubulaire, qui utilisent les mêmes constituants électrochimiquement actifs.

I.3.1 La technologie tubulaire

Siemens-Westinghouse est pionnier dans la conception et le développement technologique de la configuration tubulaire. Dans cette technologie, datant déjà d'une trentaine d'années, un cylindre en céramique poreuse, généralement en zircone, assure la tenue mécanique de l'ensemble de la cellule. Le tube est recouvert extérieurement des couches successives de cathode, d'électrolyte et d'anode. L'intérieur du tube sert à l'alimentation en air tandis que le combustible est acheminé à l'extérieur (Figure I-9).

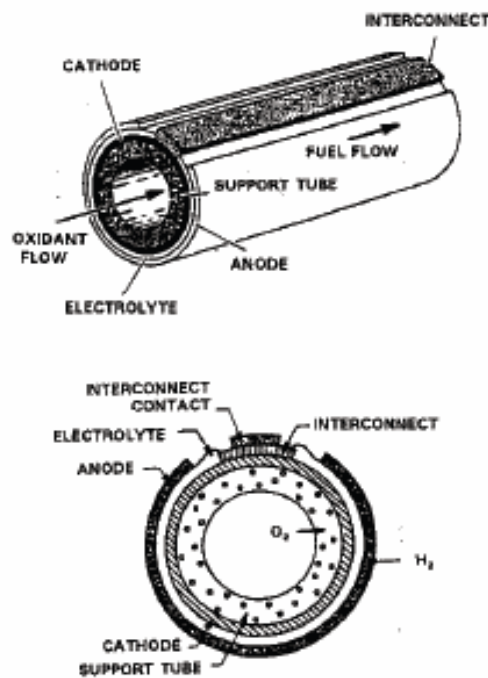


Figure I-9 : Schéma de principe de la géométrie tubulaire. Le diamètre d'une cellule est d'environ 1.5 à 2 cm pour une longueur pouvant atteindre 2m (Minh, 1995).

Avec cette géométrie, les joints d'étanchéité sont placés dans les « zones froides », aux extrémités des tubes, ce qui est un grand avantage compte tenu des températures élevées de fonctionnement. Ces systèmes sont, en général, robustes et fiables.

Cette géométrie limite en revanche la densité de puissance de la pile (rapport puissance/masse), notamment à cause du poids du tube support, électrochimiquement inutile. Ce support limite aussi le passage des gaz et peut devenir l'étape limitante de la pile. La tendance actuelle est d'utiliser la cathode comme support pour répondre à ces deux inconvénients.

I.3.2 La technologie planaire

La technologie planaire est la plus récente, elle date du début des années 90. L'empilement est aisé, il consiste en la superposition de cellules élémentaires planes (anode/électrolyte/cathode), reliées les unes aux autres par des interconnecteurs (Figure I-10). Dans ce cas, tous les composants de la cellule sont électrochimiquement actifs. Cette technologie permet d'obtenir des blocs plus compacts, réduisant l'encombrement et diminuant la masse. Cette technologie permet, en plus, une grande liberté dans le choix de la forme et de la taille des cellules (carré, disques, ovales...). Cette géométrie est également simple de fabrication et met en œuvre des procédés peu onéreux de mise en forme des céramiques.

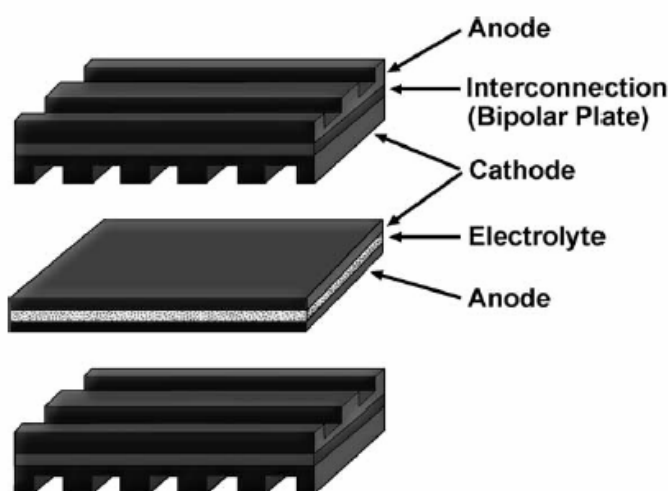


Figure I-10 : Schéma de principe de la géométrie planaire (Singhal, 2002).

Le principal inconvénient est, en revanche, l'obligation d'utiliser des joints haute température pour assurer l'étanchéité des compartiments. Des solutions matériaux avec de l'or ou des verres céramiques existent, pour remplir la fonction, sans pour autant être totalement satisfaisantes.

Les cellules planaires ont également subi des évolutions d'architecture au cours du temps. Dans les premières générations de cellules planaires l'électrolyte était utilisé comme support mécanique de la cellule (Figure I-11). L'électrolyte est alors assez épais, de l'ordre de 80-150 μm , par rapport aux électrodes dont les épaisseurs sont de l'ordre de 40 μm . Avec cette configuration on peut déposer les électrodes directement sur un électrolyte fritté, ce qui facilite le procédé. En revanche, l'épaisseur de l'électrolyte augmente considérablement la

résistance électrique de la cellule, ce qui impose des températures de fonctionnement élevées, entre 850 et 1000°C.



Figure I-11 : Configuration électrolyte support et anode support des cellules planaires

La deuxième génération de cellule utilise l'anode comme support, on parle alors d'architecture anode support (Figure I-11). L'anode est donc composée d'une partie support, électrochimiquement inactive et assurant la tenue mécanique de la cellule et d'une couche dite fonctionnelle de l'ordre de 10 à 40 μm où se produit la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Des proportions Ni/8YSZ différentes sont généralement utilisées dans chaque couche. Dans cette configuration, une épaisseur de l'ordre de 250 à 500 μm est requise pour l'anode. L'anode étant poreuse, une épaisseur plus élevée est nécessaire. On peut alors diminuer l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 10 μm . La résistance de l'électrolyte étant ainsi grandement diminuée, il est possible de faire fonctionner ces cellules à une température de l'ordre de 700-800°C. Cet abaissement de température permet également d'élargir le spectre des matériaux d'interconnecteurs utilisables et surtout d'allonger leur durée de vie. Des cellules électrolyte et anode support, généralement désignées par ESC (Electrolyte Support Cell) et ASC (Anode Supported Cell) sont proposées par HC Starck, CFCL, HT ceramix, etc...



Figure I-12 : Configuration métal support d'une cellule planeaire

La dernière génération de cellule planeaire à voir le jour est la configuration métal support. Ici c'est un métal poreux qui fait office de support mécanique de la cellule (Figure I-12). En plus de la réduction de la température de fonctionnement, le but est de réduire le coût de la cellule. En effet, l'anode, l'électrolyte et la cathode sont déposés en faibles épaisseurs, ce qui réduit d'autant la quantité de céramiques fonctionnelles utilisées, et par conséquent le coût global de la cellule. Ces cellules sont actuellement en cours de développement dans deux grands projets européens : RAMSES (Robust Advanced Materials for Metal Supported) et Met SOFC.

La diminution de la température de fonctionnement des SOFC planaires a surtout été attribuée à la réduction de l'épaisseur de l'électrolyte. Or, son épaisseur, déjà de l'ordre de quelques micromètres, ne pourra pas être diminuée d'avantage en utilisant des procédés de mise en forme par « voie humide » et des procédés comme la CVD, qui sont capables de dépôts bien plus minces, ne sont pas viables industriellement. Pour répondre à cet objectif de réduction de température de fonctionnement, il semble donc judicieux de développer l'usage de matériaux plus performants pour remplacer les matériaux actuels, à commencer par l'électrolyte. C'est pourquoi, ce sujet de thèse propose de concevoir une cellule de SOFC incluant un électrolyte à base de zircone scandiée. Et, dans une perspective pré-industrielle, des procédés de mise en forme « voie humide » à bas coût ont été employés. Certes, l'usage du scandium, qui est un des éléments les plus chers du tableau périodique peut sembler inopportun dans une perspective de développement industriel, mais, s'il est utilisé uniquement dans l'électrolyte, son coût pourrait être supportable. D'autant plus qu'on peut envisager une économie sur les coûts de fabrication si on est capable de limiter le nombre d'étapes de frittage, l'idéal étant de réaliser une seule opération de cofrittage de tous les composants.

I.4 Procédés d'élaboration d'une cellule anode support

D'après le Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), (Visco, 2001), seuls les procédés « voies humides » permettent d'atteindre des coûts de fabrication acceptables en vue d'une commercialisation. Par « voie humide », on entend ici tout type de procédé de mise en forme des poudres utilisant au moins un solvant aqueux ou organique (alcools, cétones...). Tous les procédés de mise en forme par voie humide ont en commun une étape cruciale de séchage qui doit impérativement être maîtrisée pour éviter l'apparition de fissures. Un autre avantage non négligeable de ces procédés est d'éviter la dispersion de nano particules dans l'air puisqu'elles sont neutralisées dans une barbotine.

I.4.1 Le coulage en bande – *tape casting*

Le coulage en bande est un procédé d'élaboration employé pour la réalisation d'objets plans. Cette technique présente comme principal avantage de nécessiter une installation à faible coût. Elle consiste à étaler une barbotine, par le passage d'un sabot. L'épaisseur du dépôt est fixée par la hauteur de la lame du sabot. Il est possible d'obtenir des couches d'une épaisseur comprise entre 20 et 500 μm . Une étape délicate de séchage est ensuite requise pour obtenir la bande crue. La barbotine est placée dans un réservoir ou directement sur le support selon le dispositif. Un mouvement de translation, symbolisé par un vecteur vitesse v dans la Figure

I-13 permet de répandre la suspension qui s'écoule sous le couteau. La hauteur du couteau donne la hauteur de la bande coulée. Cette technique est particulièrement adaptée pour la réalisation de feuilles céramiques de 25 μm à 1mm d'épaisseur (Chartier, 2001). Ce procédé est couramment utilisé dans l'électronique pour la fabrication de condensateurs multicouches ou de substrats et est particulièrement adapté à la réalisation d'anodes supports. Ce procédé est aussi particulièrement apprécié pour obtenir une densité à vert élevée, jusqu'à 70% de la densité théorique (Mistler, 2000).

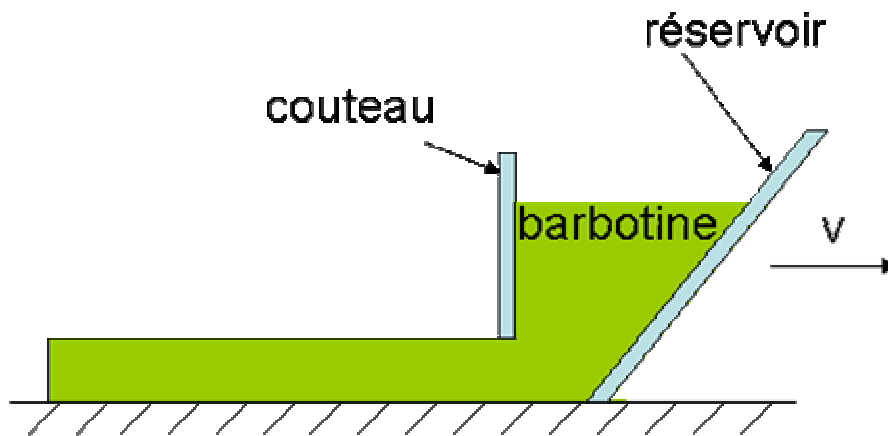


Figure I-13: Schéma de principe du coulage en bande

Les barbotines de coulage en bande sont des mélanges complexes de poudres mises en suspension dans une solution composée de solvants, de liants, de dispersants et de plastifiants. Pour une hauteur de couteau donnée, la vitesse du sabot doit être adaptée à la viscosité de barbotine. En effet, si le sabot se déplace trop vite, la bande ne sera pas assez épaisse et au contraire, elle sera trop épaisse en cas de vitesse trop lente. D'après Mistler, la condition de viscosité optimale de coulée se situe à 1Pa.s (Mistler, 2000). Ainsi, lors de la mise au point d'un procédé de coulage en bande, un rhéogramme (viscosité (η) vs gradient de cisaillement (γ)) est réalisé et permet de déterminer le gradient de cisaillement optimal correspondant à une viscosité de 1Pa.s. Il reste ensuite à calculer, pour une hauteur de couteau h_c , la vitesse du sabot correspondant à ce gradient de cisaillement sachant que $\gamma = \frac{v}{h_c}$.

- La poudre

Selon Mistler, la taille, la distribution, la forme, la surface spécifique et la densité de la poudre sont des paramètres à prendre en compte pour assurer un bon empilement des particules. La distribution granulométrique a une influence sur le comportement rhéologique de la barbotine,

sur l'empilement ainsi que sur le frittage. Par exemple, une distribution très large de particules permettra un bon empilement mais nuira au frittage et inversement. Les poudres utilisées présentent typiquement un rapport D_{90}/D_{10} aux alentours de 6 avec une taille moyenne aux alentours du micron (Mistler, 2000). La surface spécifique est également un paramètre très important puisque c'est une valeur qui rend compte directement de l'interaction de la poudre avec la phase organique. Plus la surface spécifique est élevée, plus il faudra incorporer de phase organique pour stabiliser la suspension. Les poudres présentant des surfaces spécifiques élevées ($\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$) sont plus difficiles à mettre en oeuvre que les poudres présentant des surfaces spécifiques plus classique ($5\text{-}15 \text{ m}^2/\text{g}$). Enfin la densité de la poudre est également un facteur important en coulage en bande puisque la gravité intervient lors du séchage de la bande. Par exemple, une barbotine de WC ($15,6 \text{ g/cm}^3$) devra être réalisée avec une taille de particules bien plus petite que celle qu'on aurait utilisée dans une barbotine d'alumine ($2,9 \text{ g/cm}^3$) (Mister, 2000).

- Le solvant

Le solvant peut être considéré comme le véhicule de la suspension. Il permet de dissoudre les liants et les dispersants et assure la mise en suspension des particules. C'est généralement un mélange de solvants, souvent un mélange binaire. On peut citer quelques solvants classiques : éthanol/MEK (butan-2-one), éthanol/butanol, MEK/toluène, MEK/acétone... Le principal avantage à utiliser plusieurs solvants est d'augmenter leur pouvoir dissolvant. Un mélange de solvants permet également d'avoir une meilleure maîtrise du séchage. Beaucoup de mélanges sont azéotropes ou proches de la composition azéotropique ce qui permet au solvant de garder les mêmes propriétés pendant la phase de séchage (Rédaounia, 2008)

- Le dispersant

Le dispersant est un élément incontournable de la barbotine. Un dispersant est en général une molécule avec une chaîne carbonée assez longue (10 à 20 atomes C) qui contient au moins un site présentant une affinité avec le solvant et un site présentant une affinité avec la particule. Parmi les dispersants classiques, on trouve des acides gras (huile de poisson, acide oléique, acide stéarique...) ou des esters phosphoriques (Mistler, 2000). L'action de ce type de dispersant se situe au niveau des forces de répulsion stérique. Les molécules de dispersant se greffent à la surface des particules, jusqu'à complètement les entourer. Les nuages de chaînes carbonées se repoussent, dispersant ainsi les particules (Figure I-14).

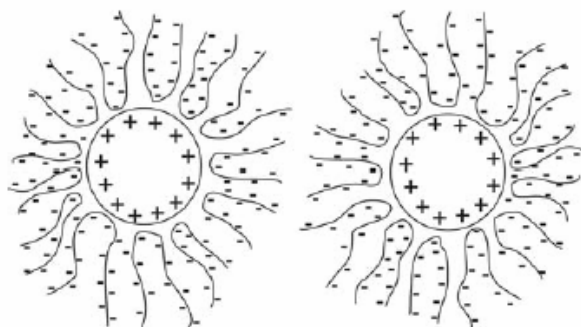


Figure I-14 : Particules entourées de molécules de dispersant se repoussant mutuellement

- Le liant

Le liant est probablement l'ingrédient le plus important de la barbotine, il confère à la bande crue sa résistance mécanique. Le liant forme, après évaporation du solvant, un réseau polymère qui fixe les particules de céramique par adsorption. On peut considérer la bande crue comme une matrice de polymère fortement chargée en particules de céramique (Soro, 2005). La plupart des liants sont de longues chaînes de polymère à masse molaire élevée (~ 50000 g/mol). Parmi les liants classiques utilisés en solutions organiques on trouve par exemple du PMMA, du PVB ou de l'éthylcellulose. D'autres sont plutôt utilisés pour de coulage en bande en voie aqueuse comme le PVA, les acryliques et le latex. Il doit être entièrement soluble dans le solvant et se dégrader sans laisser de résidus carbonés pendant l'étape de déliantage (Grosjean, 2004).

On ajoute généralement un plastifiant au liant. Ce composé permet de rendre la bande crue plus flexible, la rendant plus facile à manipuler. En revanche, l'ajout de plastifiant fait chuter la résistance mécanique de la bande (Grosjean, 2004). Il s'agit de polymères également mais présentant des masses molaires plus faibles, de l'ordre de 300 g/mol. Parmi ces plastifiants classiques on trouve des glycols et des phtalates.

I.4.2 La sérigraphie – *screen printing*

Ce procédé a été employé pour la réalisation des couches d'électrolyte et d'électrodes. Cette technique est déjà largement employée dans le domaine des SOFC (Hong, 2011), (Ried, 2008). C'est un procédé qui consiste à imprimer un motif sur une surface à travers un écran. L'écran est un cadre métallique sur lequel est tendue une toile enduite d'une émulsion en polymère ajourée suivant les motifs souhaités. L'encre est déposée directement sur la toile. Une racle en caoutchouc vient ensuite forcer l'encre à passer entre les mailles pour imprimer

le motif. Cette technique est très utilisée car elle permet de déposer n'importe quelle encre (polymères, émaux, peintures, adhésifs...) sur n'importe quel support plan (métaux, verres, plastiques, textiles...) (Figure I-15).

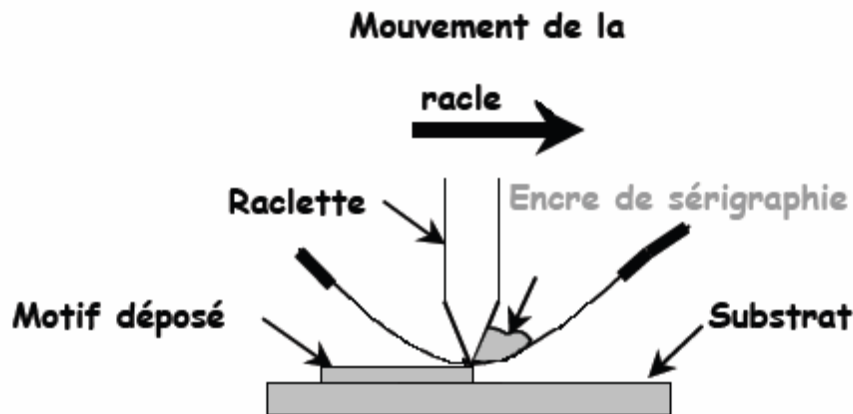


Figure I-15 : Principe de la sérigraphie (Rivière, 2004)

Les encres

Les encres sont constituées, en général, de trois éléments (Chable, 1993), (Monneraye, 1978) :

- Un solvant
- Un liant organique
- Le matériau actif

Le solvant doit combiner un point d'ébullition peu élevé, pour favoriser le séchage, dans une étuve par exemple, et une faible pression de vapeur saturante, afin que l'encre ne se dégrade pas à température ambiante pendant l'opération. Parmi ces solvants on trouve classiquement le α -terpinéol, le toluène, le trichloroéthylène et le cyclohexanone (Rédaounia, 2008).

Le liant assure la tenue mécanique de la couche après évaporation du solvant. Ce liant disparaît totalement pendant le frittage. Parmi les liants classiques on trouve le polyvinyl butiral, l'éthylcellulose et des résines acryliques (Rédaounia, 2008).

A ces deux ingrédients peuvent s'ajouter des dispersants, des plastifiants, des lubrifiants pour ajuster les propriétés rhéologiques de l'encre ou l'aspect du dépôt.

Le matériau actif est généralement une poudre de métal ou de céramique, qui doit respecter certaines conditions pour que l'impression soit correcte, c'est-à-dire que l'encre traverse l'écran. Ainsi les particules utilisées doivent être suffisamment fines pour passer facilement à travers les mailles. Les formes sphériques ou sphéroïdales favorisent le bon écoulement de l'encre.

L'écran

Une toile se définit par quatre paramètres (Figure I-16):

- le pas de la maille exprimé en mesh (nombre de fil par pouce)
- le vide de la maille v
- la transparence de la toile t , rapport entre la surface vide de la maille et sa surface totale $t=v^2/p^2$
- l'épaisseur de l'écran e

Le vide de la maille doit être au moins trois à cinq fois supérieure au diamètre maximal des particules (Rivière, 2004).

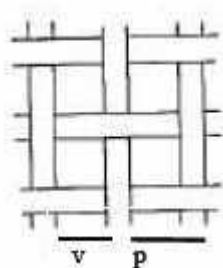


Figure I-16 : Caractéristique d'un écran (Monneraye, 1978)

L'impression et la viscosité

La qualité et l'épaisseur du dépôt dépendent de nombreux paramètres comme la transparence de l'écran, la vitesse, la force et la dureté de la raclette, la distance écran-substrat, ainsi que la viscosité de l'encre.

La formulation des encres est complexe et provient essentiellement d'un grand savoir-faire des industriels. La proportion de chaque phase organique et solide, la taille des particules, la nature des liants et des solvants utilisés sont autant de paramètres qui permettent de maîtriser les propriétés rhéologiques de l'encre, primordiales pour l'impression. Généralement une fraction massique minimale de 20% de phase organique est requise, ce qui représente une fraction volumique de 60 à 80%. Selon Rivière, entre 20 à 40 pds% de phase organique sont nécessaires pour obtenir une encre ayant des propriétés rhéologiques correspondantes au gradient de cisaillement qu'elle subit lors de son passage à travers le masque. Le gradient de

cisaillement subi par l'encre lors du passage à travers le masque peut être calculé avec la formule suivante (Baudry, 1978) :

$$\dot{\gamma} = \frac{2eV}{d^2} \quad \text{Équation I-13}$$

Avec e l'épaisseur du dépôt, V la vitesse de la racle et d l'ouverture de la maille. Un gradient de cisaillement de 10^3 s^{-1} est calculé pour les paramètres $e = 25 \mu\text{m}$, $V = 12.5 \text{ cm./s}$ et $d = 75 \mu\text{m}$ correspondant à un 200 mesh (Baudry, 1978). La vitesse de la racle peut ensuite être modifiée pour augmenter ou réduire le gradient de cisaillement imposé à l'encre en fonction de son comportement rhéologique, afin d'avoir le couple viscosité – gradient de cisaillement adéquat.

Généralement, une fraction organique inférieure à 20 pds% produit une encre trop visqueuse qui ne peut pas passer à travers les mailles. A l'inverse, une fraction organique trop élevée pose des problèmes de débordement de l'encre pendant l'impression (Rivière, 2004).

La viscosité est donc une des caractéristiques les plus importantes d'une encre puisque c'est elle qui va déterminer son aptitude à être sérigraphiée (Baudry, 1976). Le comportement rhéologique visé pour une encre est de type rhéofluidifiant. C'est-à-dire que l'encre doit présenter une viscosité élevée quand elle n'est soumise à aucune sollicitation, de l'ordre de 10^5 Pa.s , afin de ne pas s'écouler sur le masque et après application sur le substrat. Mais sa viscosité doit être suffisamment faible lors du passage de racle pour que l'encre puisse s'écouler entre les mailles de l'écran. La Figure I-17 illustre l'évolution de la viscosité au cours de l'impression. L'encre est d'abord agitée pour diminuer un peu sa viscosité, puis le passage de la raclette diminue encore sa viscosité par une pression sur le masque ; la viscosité diminue jusqu'à un minimum lors du passage à travers le masque (contrainte de cisaillement la plus élevée), puis revient à son niveau initial après décollement et relaxation.

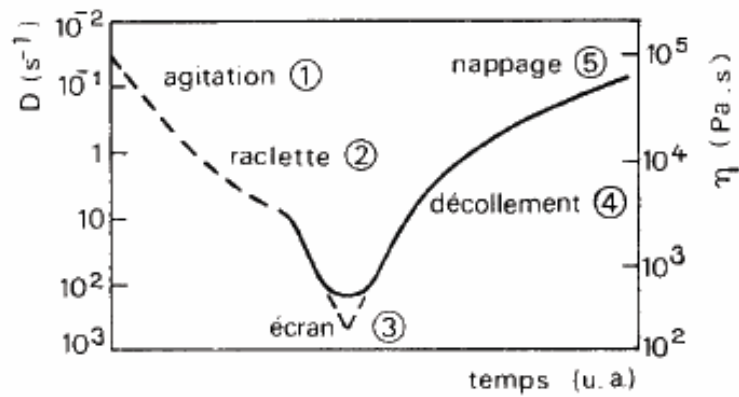


Figure I-17 : Variation de la viscosité η et du gradient de cisaillement D en fonction de l'étape d'impression (Baudry, 1976).

Il existe un domaine rhéologique de bonne impression. Ce domaine est représenté sur le rhéogramme *viscosité vs vitesse de déformation* dans la Figure I-18. En dehors de ce domaine on se place dans des situations de défaut d'impression ou d'étalement évoqués précédemment.

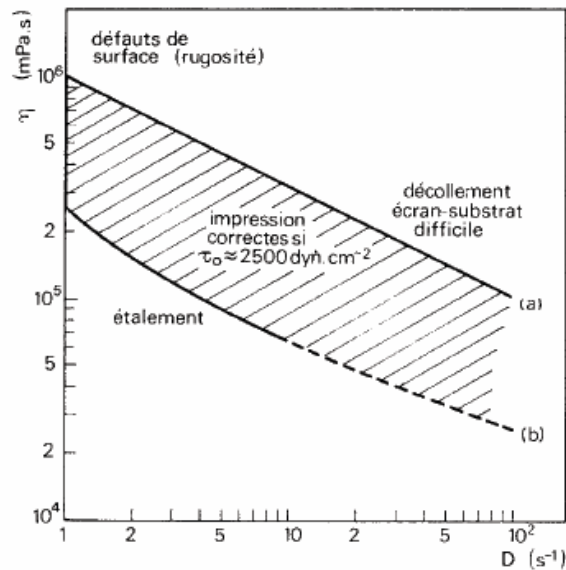


Figure I-18 : Domaine de viscosité pour une bonne impression d'encre de sérigraphie en fonction du gradient de cisaillement (Baudry, 1976).

Comme dit précédemment, la viscosité de l'encre est généralement mesurée avant impression à l'aide d'un viscosimètre, afin de régler les paramètres d'impression, notamment la vitesse de la racle, mais elle est aussi souvent ajustée, de façon empirique, en fonction de l'aspect du dépôt.

Il existe d'autres procédés classiquement utilisés dans le domaine des SOFCs. Non utilisés dans ce travail ils ne seront que survolés.

I.4.3 Les autres procédés « voie humide » de mise en forme classiques en SOFC

- Le *dip coating*

Cette technique permet d'obtenir des couches très minces par trempage d'un substrat dans une barbotine. Il faut, en général, répéter un grand nombre de fois l'opération pour obtenir des épaisseurs de 20 à 30 μm classiques en SOFC.

- La pulvérisation - *spray coating*

Ici, la barbotine est pulvérisée sur un substrat avec de l'air comprimé. L'épaisseur du dépôt va dépendre du temps passé sous le spray ainsi que du débit. Cette technique est plus classiquement utilisée pour pulvériser des peintures, dans l'industrie automobile par exemple.

- Le moulage sous vide – *vacuum slip casting*

Cette technique de moulage assisté par le vide est généralement employée pour la fabrication de matériaux composites fibres - résine polymère et permet une bonne imprégnation de la résine dans les fibres. Elle peut aussi être employée pour la réalisation de d'anode ou de l'électrolyte support.

- Le thermo pressage – *thermal pressing*

Les poudres sont mélangées avec un polymère thermoplastique pour former une sorte de pâte. Cette pâte est ensuite pressée à la température de fusion du liant pour obtenir un substrat de céramique crue. Cette technique est employée par Jülich pour la réalisation d'anode support.

I.4.4 Etapes d'élaboration d'une cellule anode support

On peut distinguer deux types de procédés de fabrication d'une cellule anode support qui diffèrent par le nombre d'étapes de frittage qu'ils nécessitent (Wincewicz, 2005).

La Figure I-19 décrit un procédé de fabrication à deux étapes de frittage. Le support anodique est élaboré par coulage en bande ou moulage, de manière à avoir une bonne épaisseur ; puis l'électrolyte est déposé directement sur le support cru par une technique permettant un dépôt fin (sérigraphie, pulvérisation, sol gel, etc...). Il s'en suit une étape de cofrittage anode-électrolyte. La cathode est ensuite déposée par une méthode similaire à l'électrolyte et ensuite frittée sur le substrat anode-électrolyte.

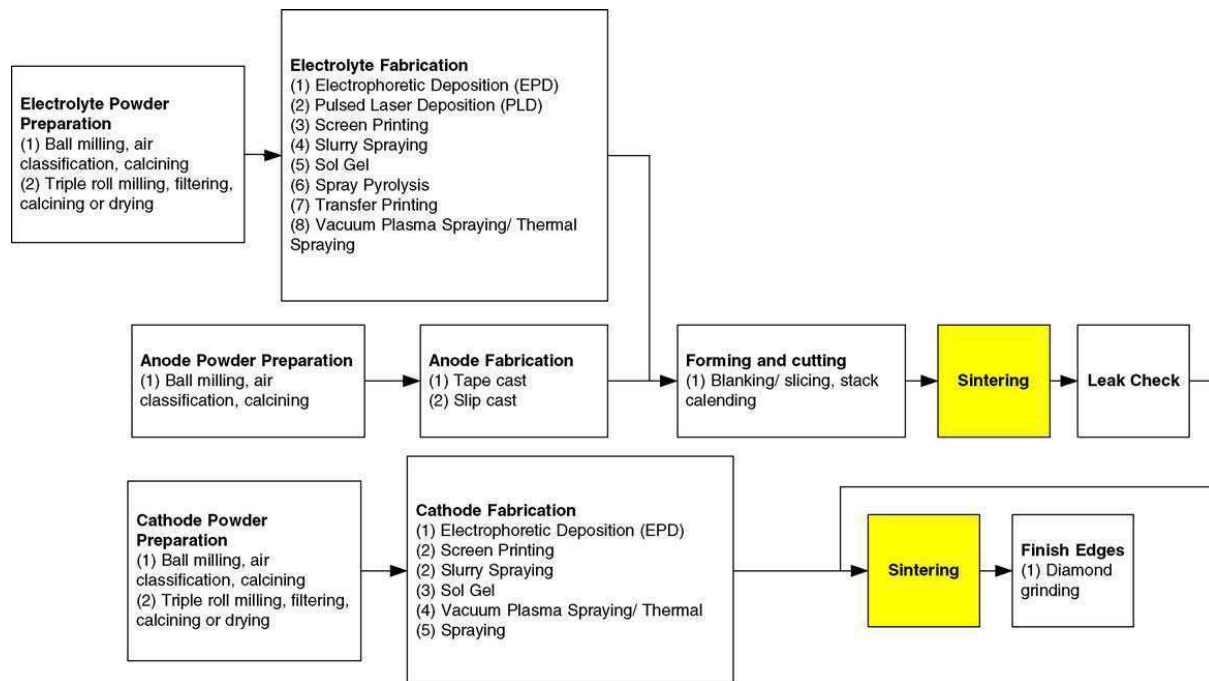


Figure I-19 : Séquence d'élaboration d'une cellule anode support comprenant deux étapes de frittage (Wincewicz, 2005).

Un autre mode de fabrication de cellule anode support comprend trois étapes de frittage. Il est détaillé sur la Figure I-20. Ici, le support anodique est fritté seul partiellement. L'électrolyte est ensuite déposé puis fritté. Il s'agit donc d'un cofrittage puisque le support a été fritté seul partiellement. La cathode est ensuite déposée puis frittée sur le substrat anode-électrolyte. L'intérêt que l'on peut trouver à partiellement fritter le support est d'augmenter sa tenue mécanique à basse température, pour résister à l'application de la couche suivante, mais aussi à haute température pendant le cofrittage. Le support sera moins sujet aux déformations inhérentes au cofrittage, qui seront présentées en I-5. (courbures en général), puisqu'il sera plus dense, et donc plus résistant mécaniquement.

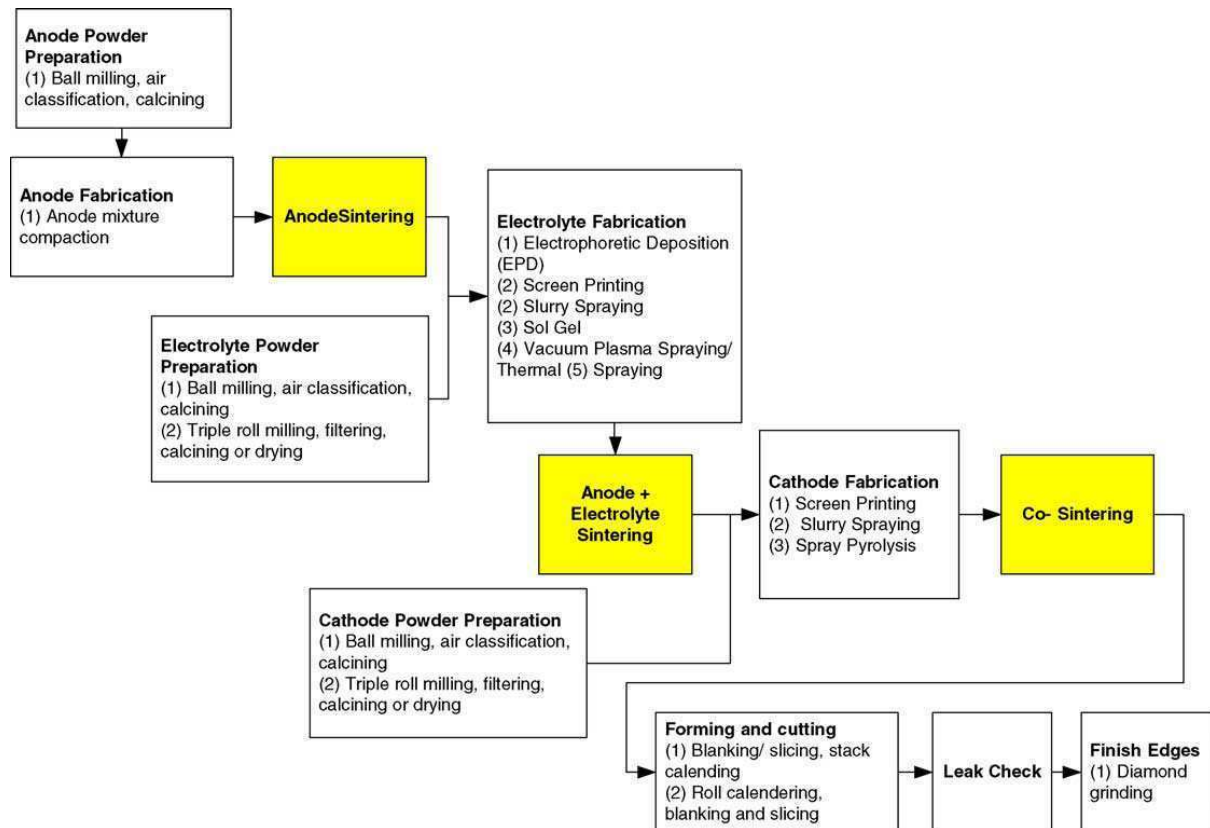


Figure I-20 : Séquence d'élaboration d'une cellule anode support comprenant trois étapes de frittage (Winiewicz, 2005).

Un exemple de ce procédé est celui mis au point par le centre de recherches de Jülich (figure Figure I-21). Le support est élaboré par moulage-pressage à chaud puis il est pré-frit à 1250°C. Ensuite la couche fonctionnelle de l'anode et l'électrolyte sont déposés par coulée en barbotine sous vide et frittés à 1400°C. On a ici une étape de cofrittage sur un substrat pré-frit. La cathode est ensuite déposée par pulvérisation, puis frittée à 1100°C.

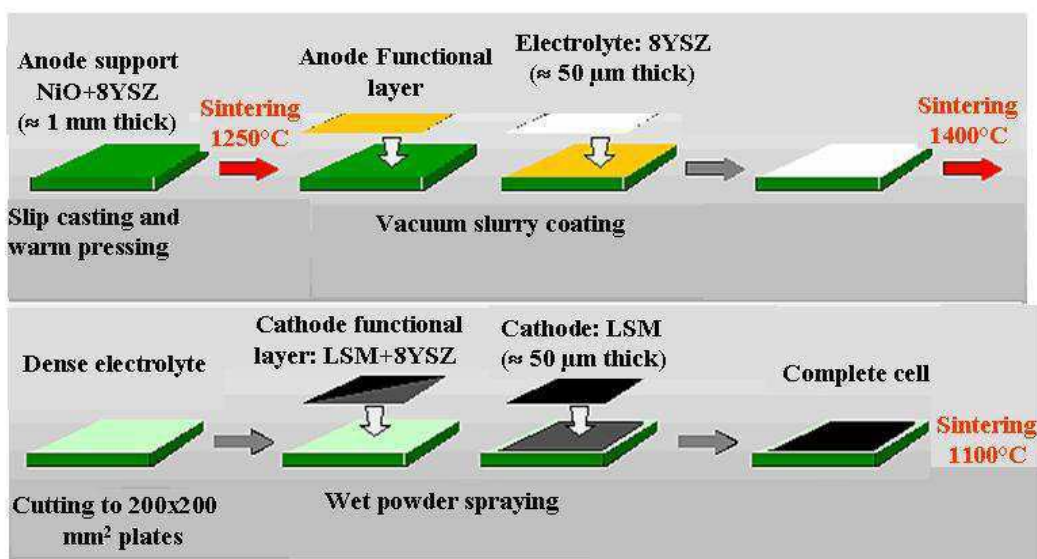


Figure I-21 : Le procédé Jülich, (www2.fz-juelich.de).

I.5 Le Cofrittage

I.5.1 L'intérêt du cofrittage anode - électrolyte

Sans tenir compte des coûts des matériaux, les procédés de mise en forme présentés précédemment sont peu onéreux. En revanche, les trois étapes de frittage, énergivores, mais nécessaires pèsent lourd dans le coût global de la cellule. Comme vu précédemment, ces trois étapes de frittage peuvent aisément être réduites à deux avec un cofrittage direct anode-électrolyte, ne passant pas par une étape de frittage partiel de l'anode. Toutefois, le cofrittage anode-électrolyte est incontournable des procédés d'élaboration de cellule anode support. En effet, le support peut être dense ou partiellement fritté mais le cofrittage permet une meilleure densification de l'électrolyte (Mücke, 2009). Le cofrittage est donc particulièrement recommandé pour obtenir un électrolyte présentant une porosité fermée. Par ailleurs, un frittage contraint sur un substrat dense gêne la densification de l'électrolyte. La Figure I-22 illustre le phénomène en comparant la densification d'un frittage libre et d'un frittage contraint sur un substrat (Guillon, 2007). Le matériau peine à dépasser les 90% de densité relative en frittage contraint alors qu'il dépasse les 95% en frittage libre et ce, plus rapidement. Lors d'un cofrittage d'un électrolyte sur un support cru ou pré-fritté, on peut donc raisonnablement penser que l'on se situera dans une situation intermédiaire, entre frittage libre et frittage contraint. La densification de l'électrolyte ne pourra donc qu'être meilleure en cofrittant l'anode support et l'électrolyte.

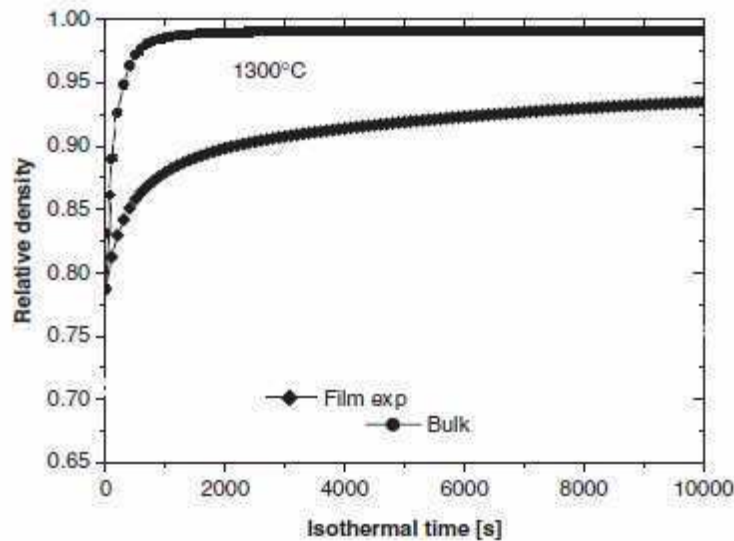


Figure I-22 : Comparaison de la densification d'une poudre d'alumine en frittage contraint (film exp) et en frittage libre (bulk) (Guillon, 2007).

I.5.2 Les problèmes associés au cofrittage

Lors du cofrittage d'un composé multicouche, plusieurs phénomènes peuvent conduire à la formation de défauts ou de fissures. Ces phénomènes peuvent être d'origine thermomécanique : on observe des fissures qui apparaissent, généralement lors du refroidissement, du fait de la différence de coefficients de dilations thermiques inter-couches. Le composé ayant le coefficient de dilation thermique le plus élevé se trouve alors en traction lors du refroidissement et est susceptible de rompre. L'interface est aussi soumise à un effort de cisaillement, du fait de cette dilatation différentielle, pouvant provoquer une délamination. Cependant, des contraintes apparaissent aussi lors du cofrittage du fait des différences de vitesse de déformation entre deux couches. Dans ce cas le composé ayant la cinétique de densification la plus grande se retrouvera en traction. On trouve donc généralement des fissures dans le composé ayant la vitesse de densification la plus rapide ou le plus grand coefficient de dilation thermique (Cai, 1997, 1). Cai et al ont étudié le cas du cofrittage d'un assemblage multicouche symétrique alumine/zircone (Figure I-23). Ils ont également calculé la contrainte de traction se développant dans la couche ayant le coefficient de dilation thermique le plus élevé, lors du refroidissement (la couche de zircone). Ils ont conclu que la contrainte développée était inférieure à limite d'élasticité théorique de la zircone, mais qu'en revanche elle était vraisemblablement suffisante pour ouvrir des fissures à partir de défauts développés lors du cofrittage.

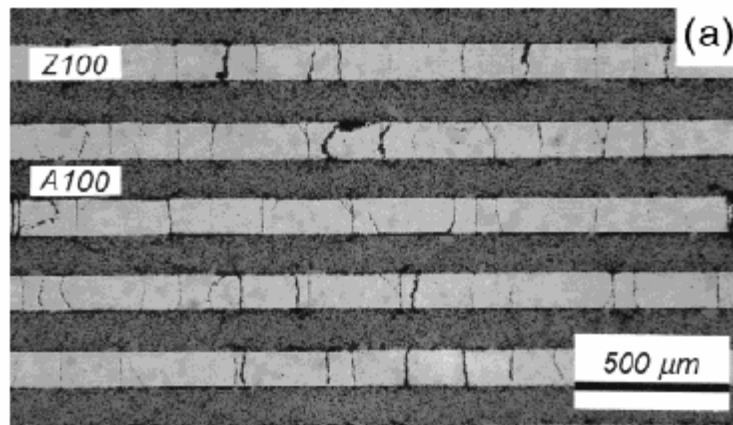


Figure I-23 : Fissures dans un multicouche symétrique alumine (A100) – zircone (Z100), les fissures de développent dans la zircone (cinétique de densification plus rapide + coefficient de dilation plus grand), (Cai, 1997, 1).

Outre ces phénomènes de fissuration, des distorsions macroscopiques peuvent aussi être observées dans le cas de cofrittage d'assemblage asymétriques comme un bicouche par exemple. On observe dans ce cas des courbures dont l'amplitude peut être reliée à la différence de vitesse de déformation des deux couches. La Figure I-24 illustre le phénomène avec le cas de trois bicouches LSM/YSZ présentant différents rapports d'épaisseur. Les auteurs, Lee et al, ont également rapporté l'expérience du cofrittage d'une cellule complète NiO-YSZ/YSZ/LSM sans courbure grâce à l'application d'une faible charge ($\approx 0.1\text{kPa}$) au moment précis où les matériaux présentent leur plus faible valeur de viscosité lors du frittage (Lee, 2008).

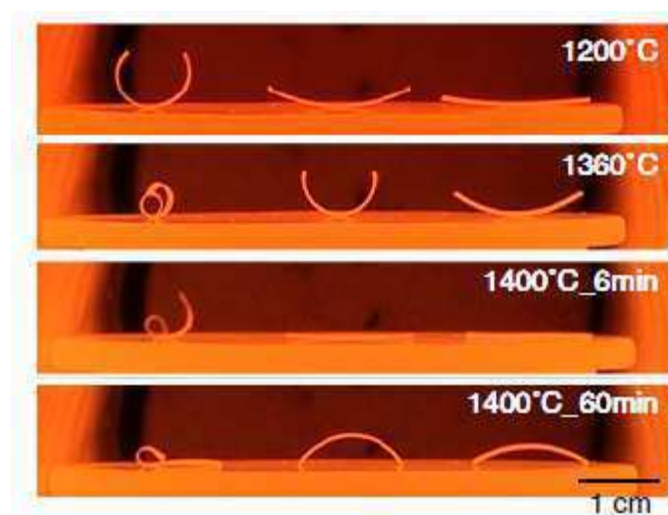


Figure I-24 : Evolution de la courbure d'un bicouche LSM (couche du haut) / YSZ pendant un cofrittage. Trois rapports d'épaisseur, de la gauche vers la droite : 50/110, 50/220 et 50/440 (Lee, 2008)

Mücke et al (Mücke, 2009) se sont concentrés sur le cofrittage anode support / électrolyte et ont observé que, lors du frittage, la demi-cellule se cambrait d'abord dans un sens, redevenait plate, puis se cambrait dans l'autre sens. Ce comportement a pu être corrélé aux vitesses de déformation de chaque couche et les auteurs en ont conclu qu'il ne fallait pas dépasser un temps de palier en température de 3h pour obtenir une demi cellule plate.

Cologna et al ont étudié l'influence de l'ajout de dopant sur le frittage d'une anode. Ils ont pu ainsi réduire l'écart de vitesse de densification entre l'anode et l'électrolyte et obtenir une demi-cellule plate après cofrittage (Cologna, 2009).

Un dernier inconvénient du cofrittage, particulièrement présent dans le cas des SOFC est de nécessiter des températures élevées pour densifier suffisamment l'électrolyte. Le risque est la création de phases indésirables, notamment du côté cathodique. Wang et al ont étudié le cofrittage d'un assemblage NiO-YSZ(support)/NiO-ScSZ(couche fonctionnelle)/ScSZ (électrolyte) /CGO (barrière de diffusion). Le multicouche a été cofritté à 1400°C. La cathode en LSCF-CGO a ensuite été déposée puis frittée (frittage contraint) sur la barrière de diffusion de CGO. Malgré un choix de matériaux performants, les performances de la cellule se sont révélées moyennes à cause de la résistance de l'interface CGO/SSZ, évaluée à $0.283\Omega\cdot\text{cm}^2$ à 800°C d'après les auteurs (Wang, 2007). La résistance de cette interface a été attribuée à la formation d'une phase résistive de type pyrochlore $\text{Zr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Nguyen, 2004).

I.6 Le procédé envisagé

Le procédé envisagé dans ce travail est schématisé sur la Figure I-25. L'anode support, élaborée à partir d'un mélange d'oxyde de nickel et de zircone yttrée, est mise en forme par coulage en bande. Après une étape de séchage, la couche fonctionnelle anodique, en NiO/YSZ également, est déposée par sérigraphie. Il s'en suit une étape de séchage. Par la suite, l'électrolyte ScSZ, la barrière de diffusion en CGO et la cathode en Nd_2NiO_4 sont également déposés successivement par sérigraphie avec une étape de séchage entre chaque couche. L'étape finale est bien sûr le cofrittage de la cellule complète. Comme mentionné précédemment, l'objectif majeur est l'abaissement du coût de fabrication d'une cellule. Le procédé présenté répond à cet objectif puisqu'il utilise des moyens de mise en forme peu coûteux et limite au maximum les étapes de frittage.

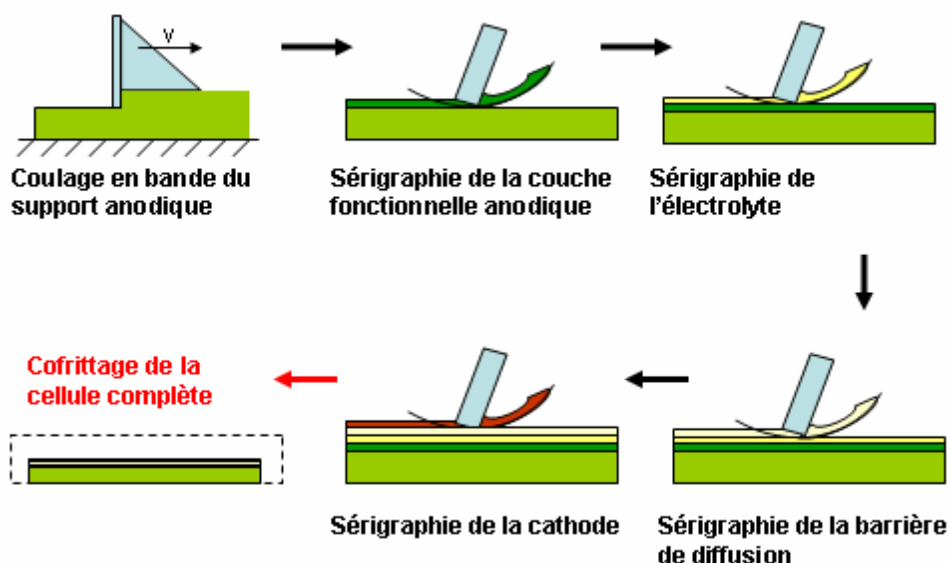


Figure I-25: Schéma du procédé envisagé pour l'élaboration d'une cellule complète

Un des principaux défis de réalisation d'une cellule par cofrittage, outre résoudre les problèmes évoqués précédemment, est d'inclure la cathode dans le cofrittage. En effet, le cofrittage anode-électrolyte est assez aisé car l'anode est élaborée à partir du composite NiO/YSZ dont l'oxyde de nickel est réduit en nickel durant les premiers instants de fonctionnement de la cellule complète. Cette réduction in situ de l'oxyde de nickel s'accompagne d'une réduction de 40% du volume des particules de nickel et confère à l'anode sa porosité finale. A titre d'exemple, un composite NiO/YSZ, contenant 50% de NiO en volume, créera une porosité supplémentaire, de 20% par la réduction de NiO en Ni. De ce fait, il est possible de fritter l'anode à une température relativement haute entre 1200 et 1400°C.

En revanche, la cathode nécessite des températures de frittage plus basses, généralement inférieures à 1200°C, pour garantir une porosité suffisante alors que l'électrolyte requiert des températures de l'ordre de 1300 à 1400°C pour présenter une porosité fermée. L'insertion de la cathode dans l'opération de cofrittage est donc un défi, quel que soit le matériau choisi, que tente de relever ce travail de thèse.

II. Elaboration et frittage des composants de la cellule

Dans ce chapitre, les conditions d'élaboration de chacun des composants sont détaillées. Le comportement en frittage de chaque matériau y est ensuite exposé. Pour ces essais, le soin a été pris, pour chaque composant, de réaliser des comprimés de compacités équivalentes à celles obtenues en coulage en bande pour l'anode support et en sérigraphie pour les autres matériaux. Une gamme de températures de frittage a ainsi pu être déterminée pour chaque matériau et en fonction du procédé utilisé. Ces essais ont permis de dégager le rôle de plusieurs paramètres, comme les densités initiales et finales des couches, ainsi que les retraits de chaque matériau en fonction des conditions de frittage. Cette approche originale de fritteur et les résultats qui en découlent ont permis l'élaboration d'une stratégie d'assemblage qui pourrait permettre de réaliser la cellule complète en une seule opération de frittage tout en respectant au mieux le cahier des charges de chaque composant.

II.1 Présentation des poudres utilisées

- Electrolyte 10Sc1CeSZ (SSZ)

La poudre utilisée est fournie par la société DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO (DKKK) sous l'appellation 10Sc1CeSZ. Sa composition est : $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{CeO}_2)_{0.01}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$. Elle contient également quelques centaines de ppm d'impuretés (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CaO , Na_2O) ainsi que 0.3% d'eau. Cette poudre présente une surface spécifique de $11 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui correspond à une taille de cristallite sphérique équivalente ϕ_{BET} de 90 nm ($\phi_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho S_{\text{BET}}}$).

Le D_{50} est de $0.61 \mu\text{m}$ (données du fabricant).

- Cathode $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$

Cette poudre est produite par la société Marion Technologies. Les mesures de surface spécifique par méthode BET ont révélé une surface spécifique de $3.6 \text{ m}^2/\text{g}$, $\phi_{\text{BET}}=200 \text{ nm}$. Cette poudre présente un D_{50} de $0.88 \mu\text{m}$ (Luebbe, 2009).

- Barrière de diffusion CGO

Cette poudre de cérium dopée au gadolinium, de composition $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, est fabriquée par Rhodia. Les mesures par méthode BET ont montré une surface spécifique de $12.2 \text{ m}^2/\text{g}$, $\phi_{\text{BET}}=70 \text{ nm}$.

- Anode NiO/8YSZ

L'anode est élaborée à partir d'un mélange NiO/8YSZ. 8YSZ est une poudre commerciale Tosoh, vendue sous l'appellation TZ-8YS, présentant une surface spécifique de $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{Ø}_{\text{BET}}=150\text{nm}$. La composition de cette poudre est $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ et le D_{50} vaut $0.6 \text{ }\mu\text{m}$ (données du fabricant). L'oxyde de nickel est la poudre commerciale Novamet « type F » présentant une surface spécifique de $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{Ø}_{\text{BET}}=260 \text{ nm}$ (valeurs mesurées) et de D_{50} est de $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$ (données du fabricant). Le mélange des poudres de NiO et de 8YSZ est réalisé à l'aide d'une broyeur planétaire dans de l'éthanol.

L'ensemble des caractéristiques des poudres est rappelée dans le tableau II-1.

II.2 Elaboration des encres et des composants par sérigraphie

Une recette classique a été élaborée au LPCE du CEA de Grenoble. Selon le type de poudre employé, cette recette peut toutefois être modifiée, notamment en adoptant un taux de charge différent pour améliorer les propriétés rhéologiques et donc la qualité du dépôt.

La phase organique est obtenue par dissolution de 5%pds d'éthyl-cellulose dans de l' α -terpinéol. Cette solution est mélangée avec la poudre dans un rapport 50/50 en masse, ce qui représente aux alentours de 80vol% de phase organique selon le type de poudre employé. Le mélange est ensuite broyé à l'aide d'un broyeur tri-cylindre. Le passage de l'encre au tri-cylindre permet de broyer les gros agglomérats de particules afin qu'ils ne soient pas bloqués dans les mailles du masque. On obtient une encre homogène. L'écran utilisé est un « 325 mesh », ce qui correspond à un écartement entre fils de $50\mu\text{m}$ et un diamètre de fil de $30\mu\text{m}$.

Cette recette a été appliquée pour chaque matériau à sérigraphier : électrolyte, couche barrière CGO, cathode et couche fonctionnelle anodique NiO/8YSZ.

Densités des dépôts

La densité initiale des dépôts a également été mesurée après séchage dans une étuve à 80°C . Les mesures ont consisté à mesurer le grammage (rapport de la masse du dépôt par sa surface) réalisé pour chaque poudre puis l'épaisseur du dépôt sec a été évaluée au MEB comme il est montré sur la Figure II-1. Le grammage divisé par l'épaisseur du dépôt nous donne la densité apparente du dépôt. Les densités relatives peuvent être obtenues en connaissant les densités théoriques des matériaux. L'écart type de cette mesure de densité est de l'ordre de ± 0.01 (constaté sur une série de 6 dépôts de SSZ).

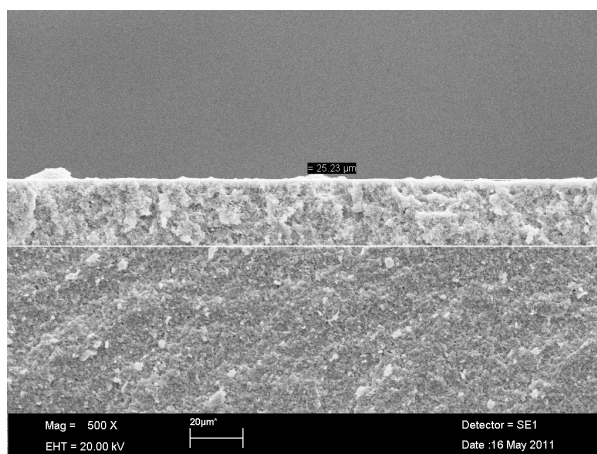


Figure II-1: Photo MEB d'un dépôt de poudre SSZ sérigraphié (quatre couches) sur un substrat de 8YSZ.

Le tableau suivant récapitule toutes les densités initiales mesurées sur les dépôts des différents matériaux déposés par sérigraphie.

Matériaux	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ϕ_{BET} (nm)	D ₅₀ (μm)	Densité théorique (g/cm^3)	Densité relative du dépôt sérigraphié \pm 0,01
10Sc1CeSZ	11	90	0.61	5,76 [*]	0,44
NiO/8YSZ	3,5/6,5	150/260	1,5/0,6	6,67/5,90 [donnée fabricant]	0,47
CGO	12,2	70	-	7,25 [Gadzac, 2010]	0,33
Nd ₂ NiO ₄	3,6	200	0,88	7,52 [Boehm, 2005] (calculée avec les paramètres de maille)	0,50

Tableau II-1 : Densités théoriques des matériaux et densités relatives des dépôts sérigraphiés.

$$\phi_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho S_{\text{BET}}}$$

[*] mesurée sur un comprimé fritté à 1400°C-1h dont la porosité a été estimée à 1% après observation au MEB.

Les densités relatives obtenues sont relativement faibles, surtout pour les poudres présentant les surfaces spécifiques les plus élevées (SSZ et CGO).

Optimisation du dépôt de d'électrolyte

Pour l'électrolyte, qui doit impérativement présenter une porosité fermée après frittage, le fait d'avoir une densité initiale faible est un handicap dans une perspective de cofrittage puisque la densification n'en sera que plus difficile. Des essais d'optimisation du dépôt, dans le but d'augmenter la densité initiale, ont été menés. La recette « classique », décrite précédemment, appliquée à la poudre de zircone scandiée conduisait à une densité relative de 0.40. Il a été entrepris d'augmenter la charge en poudre et de diminuer la teneur en liant mais tous les dépôts présentaient des densités initiales plus faibles que le dépôt classique. Une des raisons pour expliquer la faible densité du dépôt est la poudre elle-même qui se présente sous la forme de gros agglomérats, relativement denses et solides, de l'ordre de 50 μm , comme il est montré sur la Figure II-2.

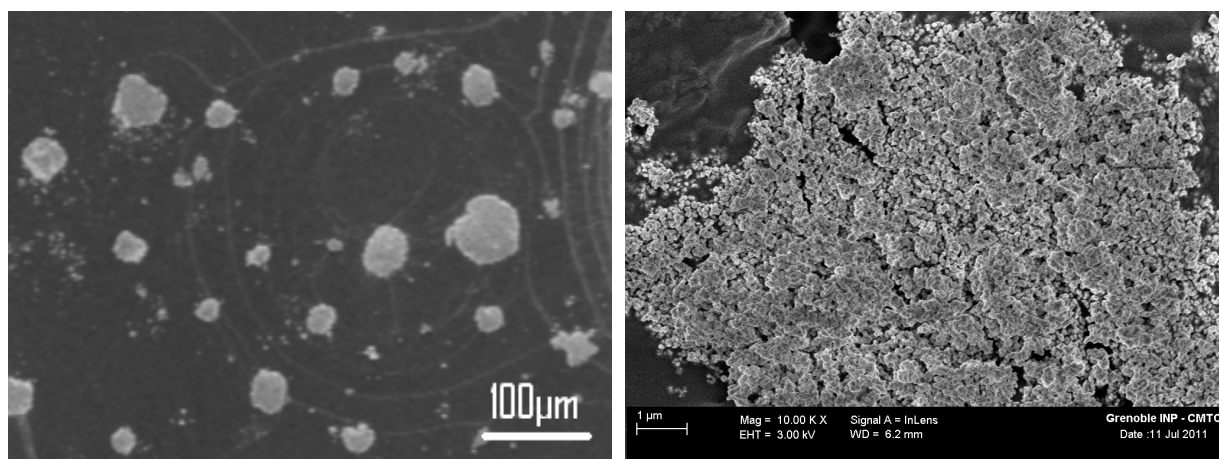


Figure II-2 : Photographies MEB de la poudre 10Sc1CeSZ. Gauche : agglomérats, droite : zoom sur un agglomérat

Ces gros agglomérats sont broyés dans le tri-cylindre et voient leurs tailles diminuer aux alentours de 5 à 10 μm . Cela reste tout de même insuffisant pour obtenir une bonne compacité du dépôt. Compte tenu de la morphologie de la poudre et de sa forte tendance à s'agglomérer, un broyage en amont de la préparation de l'encre s'est montré être la meilleure option pour obtenir un dépôt plus dense. Pour la préparation de cette encre, la poudre est broyée directement dans le α -terpinéol à l'aide d'un broyeur planétaire (400tr/min – 2h), puis le liant est incorporé après cette étape. Cette modification de la recette pour le matériau d'électrolyte a permis d'obtenir une densité relative de 0.44 présentée dans le tableau 2-1, soit un gain de 10% par rapport à la recette initiale. Cette densité reste toujours relativement faible, mais il n'a pas été possible de faire mieux. Cette faible compacité est malheureusement inhérente au

procédé de sérigraphie (Debeda-Hickel, 2005), (Wright, 2007). Debeda-Hickel et al. ont pu augmenter la compacité d'un dépôt par l'application d'une charge uniaxiale de 500 MPa. Cette solution n'est pas applicable dans notre cas car notre substrat cru n'y résisterait pas et s'étalerait dans la presse. Le choix de ce procédé reste tout de même justifié pour la réalisation de couches fines ($10\mu\text{m}$), sa facilité d'utilisation et son coût très compétitif. 0,44 est donc la densité initiale de référence du matériau d'électrolyte.

II.3 Frittage de l'électrolyte

Pour se rapprocher le plus possible des conditions de fabrication de la cellule, l'étude du comportement en frittage des matériaux de cellule a été réalisée sur des comprimés de densité initiale équivalente à celle des dépôts sérigraphiés ou coulés en bande pour l'anode. Ainsi, la réalisation d'un essai de compaction uni-axiale double effet et le tracé de la courbe *densité vs contrainte* a permis de fixer la contrainte de compaction de la poudre SSZ à 140 MPa, pour obtenir des comprimés compactés à 0,44. Un essai de frittage à 1400°C -1h densifie le matériau à 99% (Figure II-3). Les courbes de déformation et de vitesse de déformation sont présentées sur la Figure II-4. Un retrait linéaire de 25% correspond à une densification de 99% et la vitesse de déformation est maximale à la température de 1185°C .

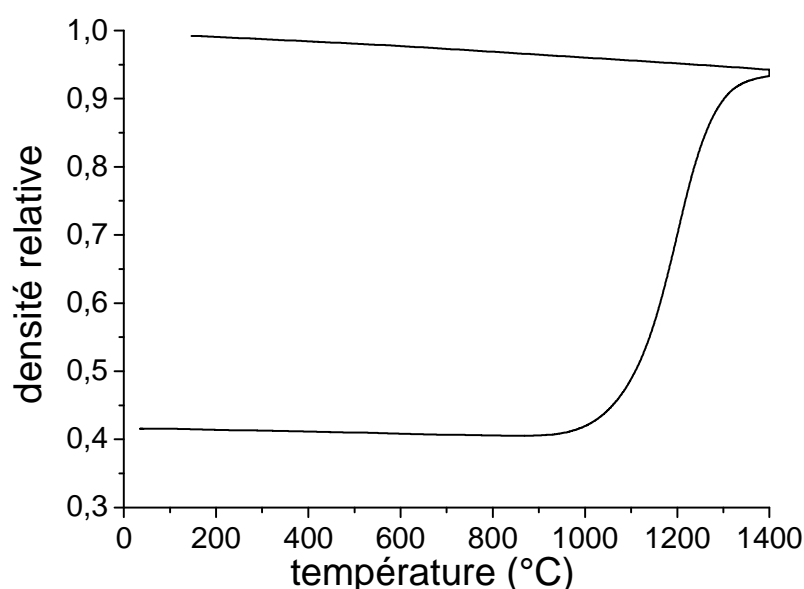


Figure II-3 : Courbe de densification de SSZ. Cycle : 1400°C -1h, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

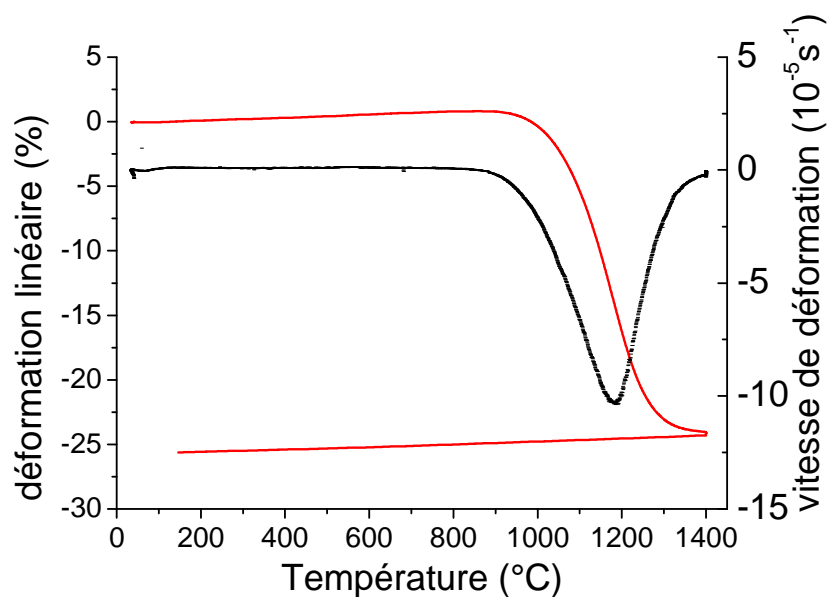


Figure II-4 : Courbes de retrait et de vitesse de déformation de SSZ. Cycle : 1400°C-1h, 5°C/min.

A partir de ces premières données, il a été décidé d'essayer plusieurs cycles de frittage devant mener à des porosités fermées. Pour ce faire, trois essais de frittage avec des paliers de maintien de 10h entre 1200°C et 1350°C ont été réalisés. Les courbes de densification obtenues sont données en Figure II-5.

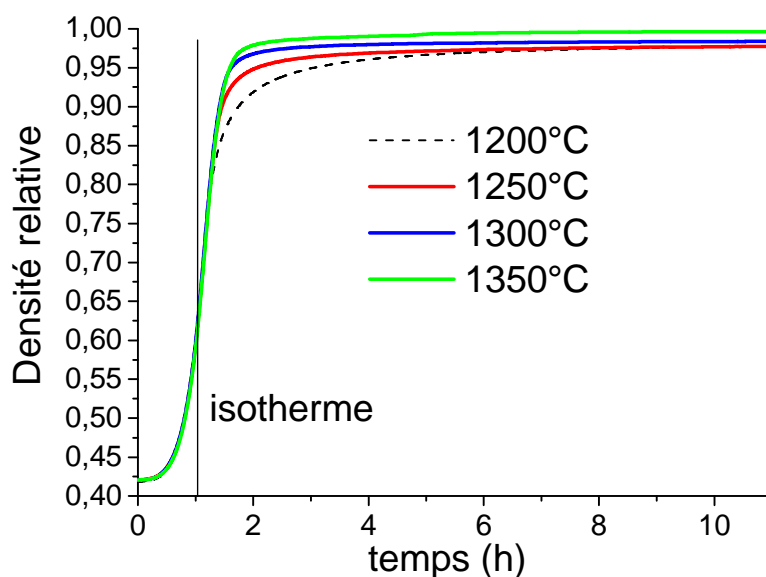


Figure II-5 : Densification ($D = \frac{\rho(T)}{\rho_{th}(T)}$) de SSZ pour des paliers de 10h à 1200, 1250 et 1300°C. Rampe : 5°C/min.

Il reste ensuite à déterminer un temps de palier à partir duquel le matériau est suffisamment densifié (≥ 0.96). On en déduit que les conditions 1200°C-6h, 1250°C-4h, 1300°C-3h et 1350°C-3h permettent d'obtenir un électrolyte avec une porosité fermée. Ces quatre cycles de frittage ont été testés sur des comprimés de SSZ à $D_0 = 0.44$. Les mesures de densité réalisées par la méthode d'Archimède ont confirmé des porosités fermées ($<5\%$) et des densités relatives de 0.96, 0.97, 0.98 et 0.99 pour ces quatre conditions de frittage (par ordre croissant de température). En partant d'une densité initiale de 0.44, quel que soit le cycle, un retrait linéaire de 24,5 % est nécessaire pour obtenir une porosité fermée.

II.4 Frittage de la cathode

Le comportement en frittage de cette poudre a été étudié par dilatométrie à partir de comprimés compactés à 56MPa et de densité relative de 0,5, correspondant à la densité d'un dépôt obtenu par sérigraphie. Cette poudre conduit à une densification quasi complète du matériau pour la plus basse température de frittage testée, soit 1200°C-6h. La Figure II-6 et la Figure II-7 montrent respectivement la densification et la microstructure finale de la poudre Nd_2NiO_4 pour la condition 1200°C-6h. Cette poudre, utilisée brute, n'apparaît donc pas adaptée à une opération de cofrittage puisqu'une porosité ouverte est nécessaire dans la cathode.

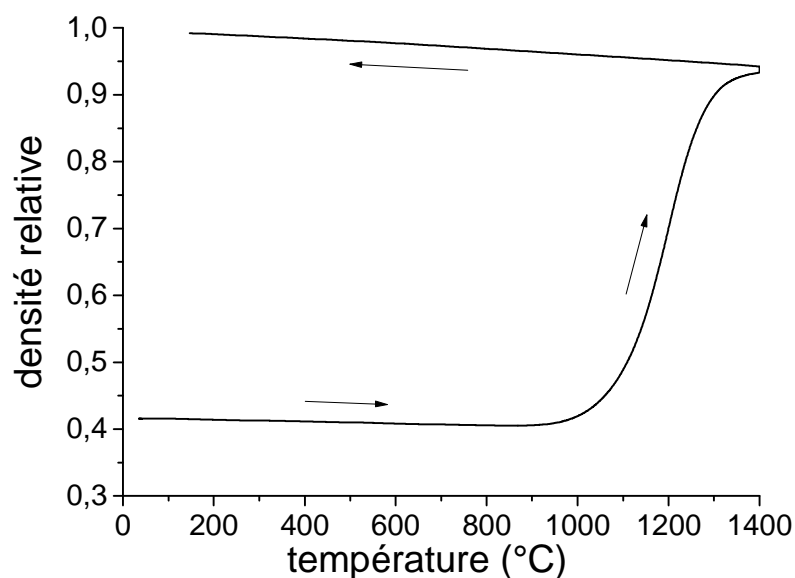


Figure II-6 : Courbe de densification de Nd_2NiO_4 . 5°C/min, 1200°C-6h.

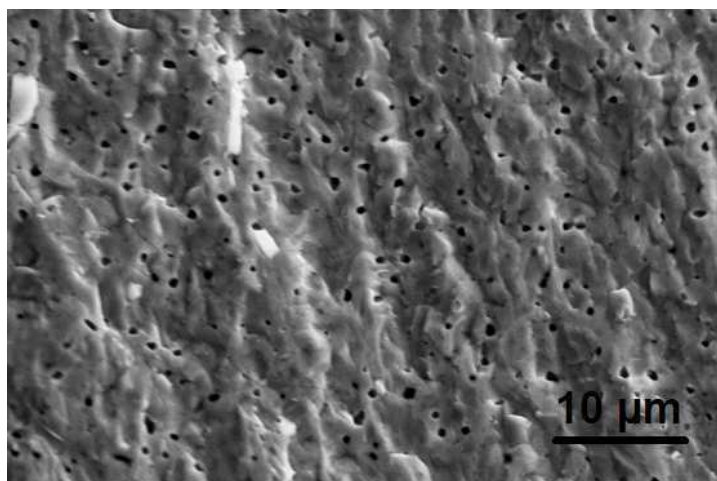


Figure II-7 : Fractographie d'un comprimé de Nd_2NiO_4 fritté à 1200°C -6h.

II.4.1 Calcination de la poudre de Nd_2NiO_4

Des traitements thermiques de calcination visant à réduire la surface spécifique et donc à diminuer la frittabilité de la poudre ont été entrepris. Cinq traitements de calcination ont été réalisés respectivement à 950, 1000, 1050, 1100 et 1150°C pendant 1 heure pour obtenir cinq poudres avec des comportements en frittage différents. Les surfaces spécifiques obtenues varient entre 0,9 et $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figure II-8). Cela correspond à des diamètres équivalents BET de cristallites entre 400 et 850 nm, à comparer avec le diamètre équivalent BET de la poudre d'origine de 200 nm.

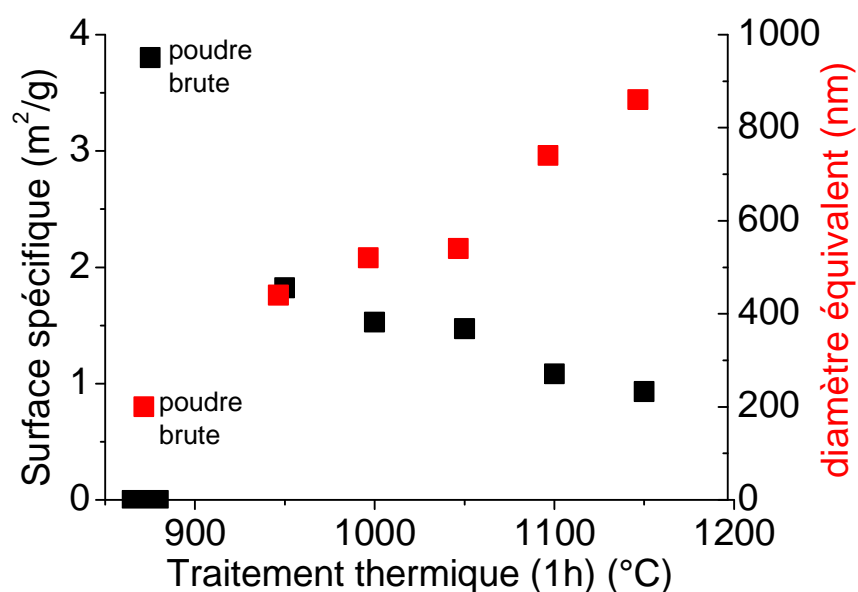


Figure II-8 : Evolution de la surface spécifique et du diamètre équivalent (Ø_{BET}) de la poudre Nd_2NiO_4 en fonction de la température du traitement thermique de calcination.

Des comprimés ont ensuite été élaborés à partir de ces différentes poudres et des essais de frittage ont été réalisés pour les conditions 1200°C-6h et 1350°C-3h. On borne ainsi l'investigation en étudiant les conditions de température basse et haute conduisant à une densification de l'électrolyte. Des mesures de porosité par la méthode d'Archimède ont été réalisées sur tous les échantillons. L'évolution de la porosité, pour les deux conditions de frittage (1200-6h et 1350-3h) en fonction de la température de calcination est présentée en Figure II-9. On voit que la calcination de la poudre a permis de conserver une large porosité, entre 30 et 40%, après frittage à 1200°C-6h alors qu'une porosité comprise entre 7 et 12% est obtenue après frittage à 1350°C-3h.

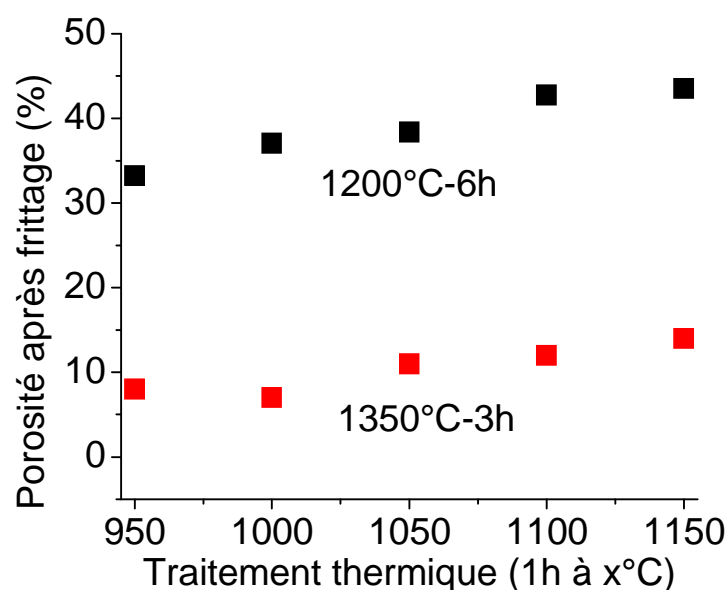


Figure II-9: Porosité des comprimés de Nd_2NiO_4 après frittage à 1200°C-6h et 1350°C-3h, en fonction de la température du traitement thermique de calcination de la poudre.

La Figure II-10 et la Figure II-11 présentent le comportement en frittage de la poudre calcinée à 1000°C-1h. Le comportement de cette poudre est représentatif de toutes les autres. La calcination permet de réduire considérablement le retrait et la densification de Nd_2NiO_4 , du moins pour la condition 1200°C-6h. La déformation est réduite d'un facteur 3 pour cette condition. En revanche pour le cycle 1350°C-3h, la déformation finale de la poudre calcinée est similaire à celle de la poudre brute. Il en est de même pour la densité finale.

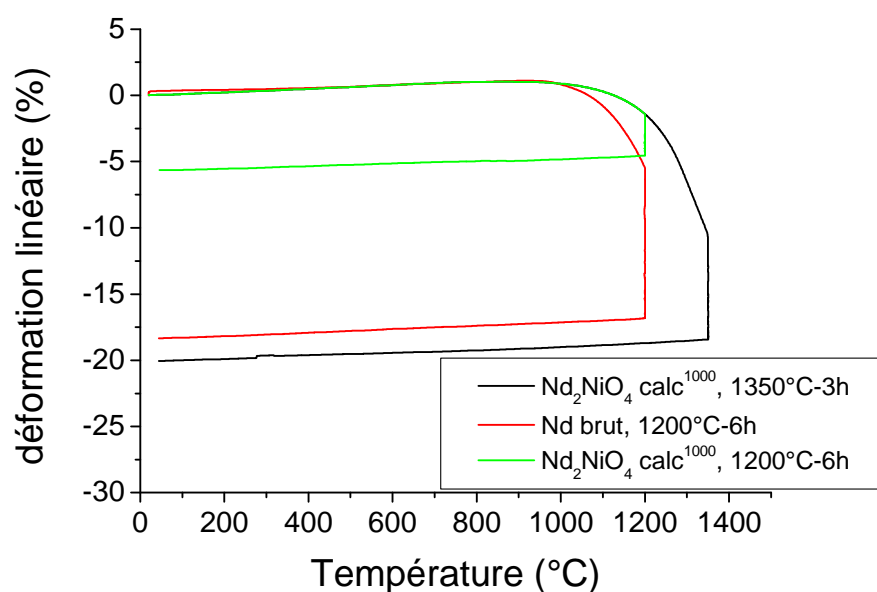


Figure II-10: Courbes de déformation linéaire de comprimés réalisés à partir de la poudre calcinée à 1000°C-1h pour les condition de frittage 1200-6h et 1350-3h et comparaison avec la poudre brute frittée à 1200°C-6h.

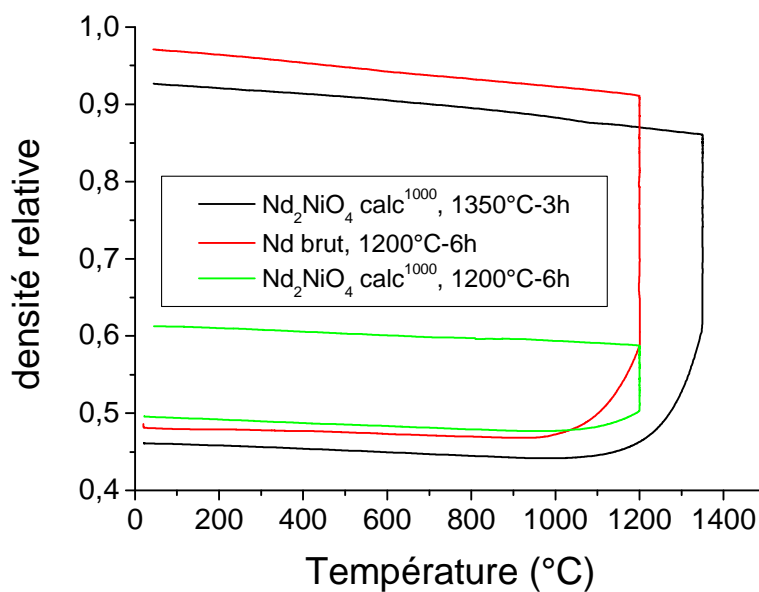


Figure II-11 : Courbes de densification de comprimés réalisés à partir de la poudre calcinée à 1000°C-1h pour les condition de frittage 1200-6h et 1350-3h et comparaison avec la poudre brut frittée à 1200°C-6h.

La Figure II-12 présente, pour la poudre calcinée à 1000°C-1h, qu'on notera Nd-1000, les microstructures correspondant à ces deux cycles de frittage. La condition 1200°C-6h permet

de garder une microstructure avec une large porosité ouverte alors que la condition 1350°C-3h conduit à une microstructure très proche d'une porosité fermée.

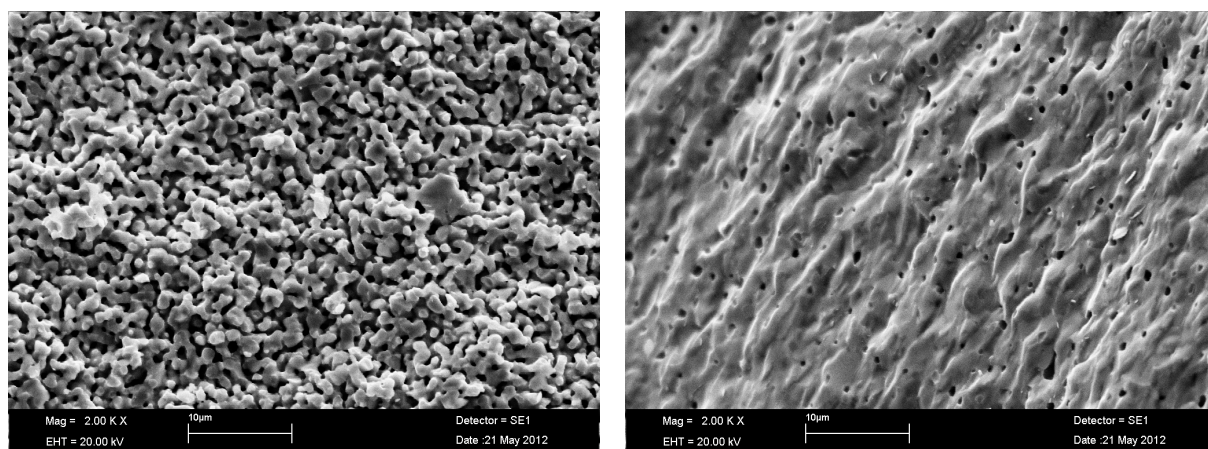
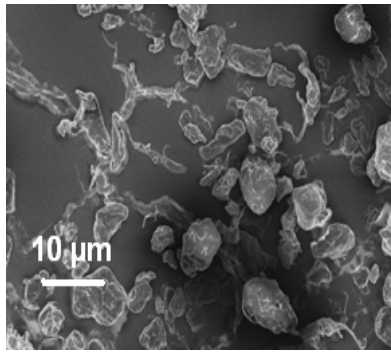


Figure II-12 : Fractographies MEB. Microstructures de comprimés de poudre Nd_2NiO_4 calciné à 1000°C-1h et frittés à 1200°C-6h (gauche) et 1350°C-3h (droite).

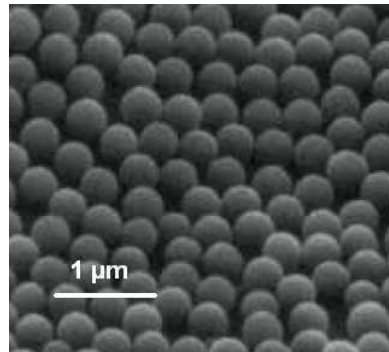
Pour cette dernière condition de frittage de 1350°C-3h, la calcination de la poudre n'est donc pas suffisante pour obtenir une porosité ouverte et on doit donc avoir recours à l'addition de porogènes.

II.4.2 Frittage de la cathode avec porogènes

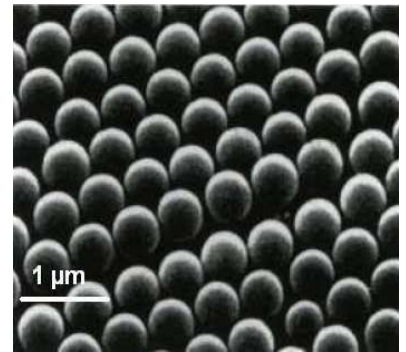
Des porogènes de différentes tailles ont été utilisés pour l'étude. Ils sont présentés en Figure II-13. Ils ont été sélectionnés en fonction de leur taille et de leur nature. Ce sont tous des polymères (paraffine ou PMMA) qui se dégradent entièrement avant 400°C sans nuire à la cathode. A noter que des essais infructueux ont été menés sur des comprimés utilisant du noir de carbone comme porogène. Cela a conduit à la transformation de la phase Nd_2NiO_4 en NiO et Nd_2O_3 après réduction par le carbone puis re-oxydation (non réversible). Le noir de carbone n'a donc pas été utilisé en dépit de la préconisation de Sanson et al. qui se sont concentrés sur l'optimisation de microstructure de cermets (Sanson, 2008). D'après eux, les porogènes de petites tailles comme le noir de carbone ($< 1\mu\text{m}$) sont les plus appropriés pour développer une microstructure à porosité ouverte, souhaitable en SOFC. Les porogènes retenus pour l'étude sont également des particules de petites tailles dont les diamètres sont approximativement 1, 3 et 14 fois plus grands que la taille des cristallites de Nd-1000 (500nm) (Figure II-13).



Clariant ceridust 9610F,
paraffine, $D_{50} = 7 \mu\text{m}$



Soken Chemical and Engineering,
MX150, PMMA, $D_{50} = 1.5 \mu\text{m}$

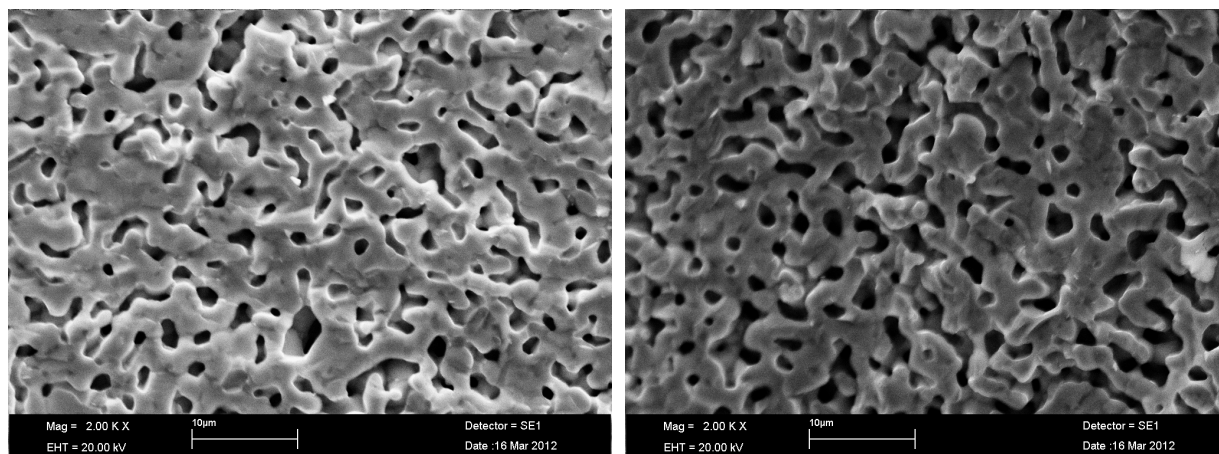


Soken Chemical and
Engineering, MP1000, PMMA,
 $D_{50} = 0.4 \mu\text{m}$

Figure II-13 : Photographie MEB des porogènes investigués.

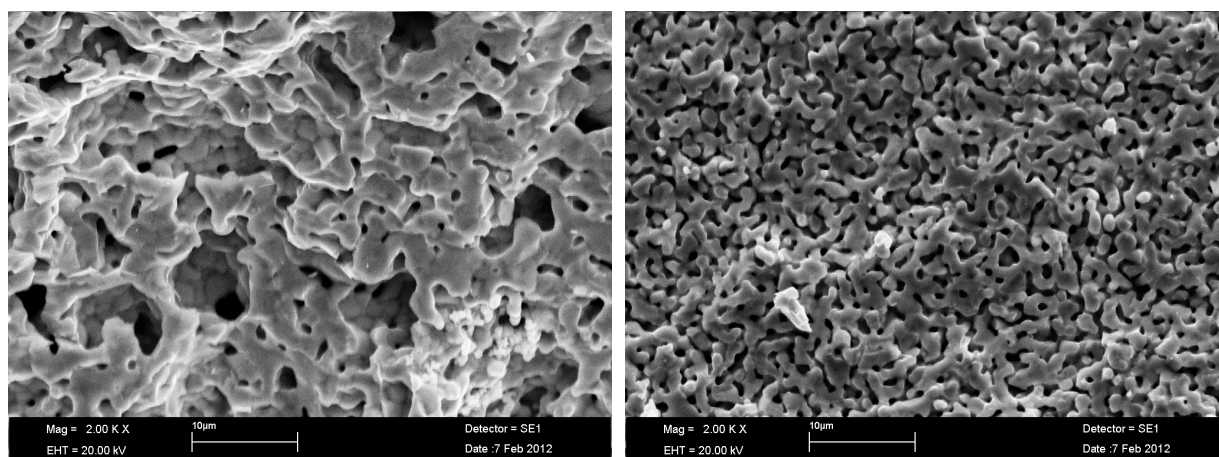
La Figure II-14 présente les microstructures de cathodes obtenues à partir de la poudre Nd-1000, chargée de 20% en volume de trois porogènes présentés en Figure II-13 et frittée à 1350°C-3h. Ces trois échantillons ont été réalisés à partir de comprimés de densités initiales, dans l'intervalle 0.36-0.39. Ces densités initiales sont environ 20% moins élevées que les densités initiales mesurées sur un dépôt de Nd_2NiO_4 sérigraphié (0.5). Ainsi, puisqu'on a 20% en volume de porogènes, on peut supposer que la compacité initiale de la poudre entre les porogènes est presque la même que dans un échantillon sans porogène, c'est-à-dire 0.5. Après frittage, on mesure que tous les échantillons présentent des porosités comprises entre 20 et 25 %. Les microstructures obtenues avec les petites billes de PMMA sont semblables. Toutes les deux présentent une porosité monomodale et assez homogène avec des pores de l'ordre de 2 à 3 μm . Le porogène « Clariant » crée des gros pores, de l'ordre de 5 à 10 μm , assez éloignés les uns des autres. On observe aussi une deuxième porosité qui est intergranulaire et non due aux porogènes. Cette dernière porosité semble plus élevée que dans le cas sans porogène présenté en Figure II-12, comme si la présence des porogènes, bien que 14 fois plus grands que les particules Nd-1000, avait limité la densification du matériau. Un quatrième échantillon a été élaboré, un comprimé de Nd-1000 compacté à une densité relative de 0.5 et partiellement fritté à 1350°C sans palier (juste une montée et une descente). Le but était de créer une microstructure de porosité équivalente aux autres sans l'aide de porogène. Pour ce dernier échantillon, on observe une microstructure homogène avec une population de pores de l'ordre du micron. Des mesures de taille de grains par la méthode des intercepts ont été réalisées. Les échantillons frittés avec les billes de PMMA ont une taille de grains de 3.1 μm

alors qu'une taille de grain $2.2\ \mu\text{m}$ a été mesurée pour l'échantillon partiellement fritté. Par rapport à la taille de particule initiale, qui est de $500\ \text{nm}$, on a donc un grossissement de grains de près d'un facteur 4 pour l'échantillon fritté partiellement et de près d'un facteur 6 pour les échantillons frittés avec les billes de PMMA comme porogènes.



Nd-1000 + 20%vol MP1000 (PMMA $0.4\ \mu\text{m}$), porosité : 20%. 1350°C -3h.

Nd-1000 + 20%vol MX150 (PMMA $1.5\ \mu\text{m}$), porosité : 24%. 1350°C -3h.



Nd-1000 + 20%vol paraffine « Clariant » ($7\ \mu\text{m}$), porosité : 24%. 1350°C -3h.

Nd-1000. 1350°C -0h. porosité : 25%

Figure II-14 : Microstructures de cathodes réalisées à partir de comprimés, pour trois types de porogènes différents et un frittage partiel.

D'un point de vue microstructural, les petits porogènes permettent d'obtenir des microstructures bien plus homogènes que les gros. Ces microstructures sont propices en SOFC car elles permettent d'offrir le maximum de surface réactionnelle. Il sera montré dans le chapitre 4 par modélisation DEM que ces microstructures homogènes (et par conséquent l'usage de petits porogènes) doivent être privilégiées.

Le comportement en frittage des échantillons de Nd-1000 avec porogènes a aussi été étudié. L'ensemble des courbes de frittage est présenté en Figure II-15 et les courbes de densification en Figure II-16. Les retraits présentés en Figure II-15 coïncident avec les densités finales et initiales de la Figure II-16. On voit que les compositions avec porogènes présentent des courbes de frittage proche des compositions sans porogène. On remarque un gonflement des comprimés contenant des porogènes entre 200 et 400°C. Ce gonflement est dû à la combustion de ces derniers.

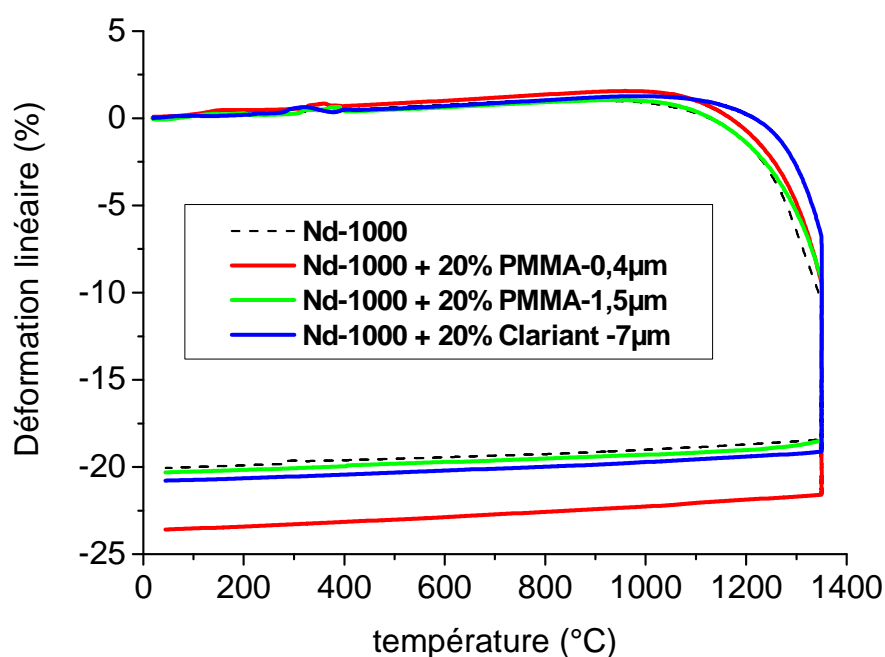


Figure II-15 : Courbes de déformation des comprimés de Nd_2NiO_4 contenant 20% vol de porogènes. 1350°C-3h

On remarque aussi une augmentation du retrait de 3,5% pour la composition contenant les porogènes MP-1000 (PMMA, 0.4 μm), qui sont très proches en taille des particules de Nd_1000. Ceci peut être interprété en supposant que les porogènes de petite taille agissent, en se consumant, comme si on enlevait localement 2 particules sur 10. On offre ainsi des degrés de liberté supplémentaires aux particules, ce qui favorise le retrait. De plus, les pores induits par les petits porogènes, qui sont de tailles similaires à la porosité intergranulaire sont bien plus faciles à éliminer que les gros pores, comme ceux générés par le « clariant » (5-10 μm), qui sont alors bien plus stables. Cet effet de petite taille de porogène sera également mis en évidence lors de la modélisation numérique DEM (cf chapitre IV).

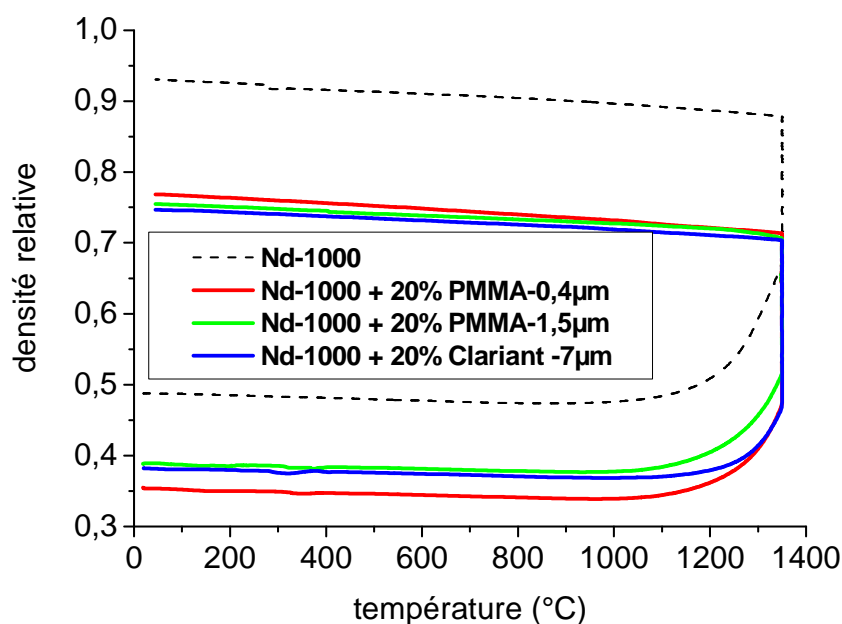


Figure II-16 : Courbes de densification des comprimés de Nd_2NiO_4 contenant 20% vol de porogènes. 1350°C-3h

Ces expérimentations ont permis de dégager les porogènes intéressants pour le développement de la cathode après un frittage à haute température. L'influence de leur taille et de leur composition sur les propriétés électrochimiques de la cathode sera étudiée par la suite dans le chapitre IV.

II.5 Frittage de la barrière de diffusion CGO

L'utilisation d'un nickelate comme matériau de cathode, connu pour former des phases résistives avec la zircone pendant le frittage, nécessite l'introduction d'une barrière de diffusion, généralement en CGO, pour éviter le contact zircone/nickelate (Ferchaud, 2011), (Luebbe, 2009). Bien que ce soit la couche la plus fine de la cellule ($< 5\mu\text{m}$), la barrière de CGO présente tout de même deux interfaces avec l'électrolyte et la cathode pouvant être source de problèmes mécaniques (fissures, délaminations). Le comportement en frittage de la barrière de diffusion en CGO a donc aussi été étudié. Compte tenu de la très faible compacité du matériau sous forme de dépôt (0.33), il n'a pas été possible de réaliser des comprimés manipulables de même densité initiale. L'essai a donc été réalisé sur un comprimé de densité initiale 0.48, compacté à 150 MPa. Le comportement en frittage de cette poudre est montré en Figure II-17. Cette poudre présente une amorce de frittage très tôt, aux alentours de 500-600°C avec un pic de densification à 1170°C. Malgré ce frittage précoce, le comprimé a

révélé une porosité de 9% après frittage à 1350°C-3h. Compte tenu de l'écart de densité initiale entre le dépôt et le comprimé, il est fort probable que la couche sérigraphiée soit encore plus poreuse dans la cellule après cofrittage. Il n'est heureusement pas indispensable de densifier complètement la barrière de diffusion, puisque son rôle est simplement d'empêcher qu'il y ait contact entre la cathode et l'électrolyte. En revanche, plus cette barrière de diffusion est dense, meilleure sera la conductivité.

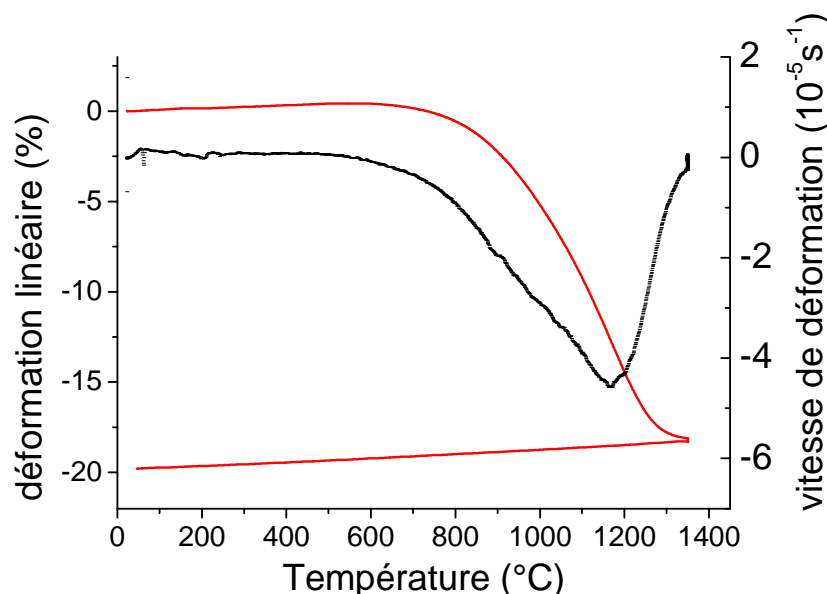


Figure II-17 : Courbes de déformation et de vitesse de déformation de CGO. Cycle : 1350°C-3h, 5°C/min.

II.6 Elaboration d'une barbotine et de l'anode support

II.6.1 La barbotine

Une recette classique de barbotine a été élaborée dans le laboratoire LPCE du CEA de Grenoble, pour le développement d'anodes supports. Les différents constituants ainsi que leurs proportions massiques et volumiques sont présentés dans le tableau suivant. La masse totale d'une barbotine est typiquement de l'ordre de 50 à 150 g.

Ingrédient	Nature	Densité (ρ/ρ_{eau})	pds %	vol %
Poudre	poudre		60-70	20-25
PVB 90 Butvar Polyvinyle butyral Tg=75°C	liant	1.1	3.2	6.14
Ethanol/MEK 50/50 pds	solvant	0.8	23.44	61.7
CP 213 CERAM Pilot Esther phosphorique	dispersant	1.05	0.59	1.18
PEG 400 Alfa Aesar Polyéthylène glycol Tf=4°C	plastifiant	1.13	4.24	7.93

Tableau II-2: Composition d'une barbotine de coulage en bande selon la recette du LPCE

Les différents ingrédients sont mélangés à l'aide d'un broyeur planétaire dans une succession d'étapes. Tout d'abord, le dispersant est dissous dans le solvant, cette dissolution est accélérée par l'utilisation d'ultrasons. Ensuite la poudre est incorporée et le mélange est broyé dans un broyeur planétaire à 100 tours/min pendant 2 heures. Les liants et plastifiants sont ensuite ajoutés à la suspension. Leur dissolution est réalisée par un broyage intensif à 300 tours/minutes pendant 2 minutes puis par un broyage à 100 tours/min pendant 16 heures. La barbotine est alors récupérée dans un récipient hermétique puis placée sur un tourne-jarre pendant 24h pour être désaérée et prête à l'emploi. Après coulage, le séchage est réalisé sous cloche dans une atmosphère saturée en solvant de manière à éviter un séchage trop rapide, propice à l'apparition de fissures. La bande est coulée avec une hauteur de couteau de 600 μm et présente une épaisseur de 300 μm après séchage.

II.6.2 Mise en forme d'une anode support

L'anode est élaborée à partir d'un mélange de poudres d'oxyde de nickel et de zircone yttrée 8%. Sur la base des travaux de Hu (Hu, 2008), Chen, (Chen, 2009) et Talebi, (Talebi, 2010) et de l'expérience du laboratoire LPCE du CEA Grenoble, la composition NiO/8YSZ a été fixée à 50/50 en masse. Cette composition correspond à une fraction volumique de 34% de Ni après réduction. Le Tableau II-3 donne des conversions massiques et volumiques d'oxyde de

nickel et de nickel avant et après réduction. Ces conversions ont été faites sur la base d'une réduction de volume des particules de nickel de 40%. Il sera utilisé par la suite.

%pds NiO	%vol NiO	%vol Ni Relatif au volume solide	Porosité induite par la réduction de NiO (%)
40	37,1	26,1	14,8
50	46,9	34,7	18,6
60	57,0	44,3	21,0
70	67,4	55,3	25,4

Tableau II-3 : Conversion des fractions massique et volumique de NiO et Ni (après réduction).

Comme il a été dit dans le chapitre 1, le cermet doit contenir un minimum de 30% en volume de Ni (relatif au volume de solide) pour assurer la percolation de la phase métallique. La composition 50/50 pds% est donc proche de la teneur minimale en Ni. Il n'est pas judicieux d'augmenter cette teneur en nickel, car cela augmenterait le coefficient de dilation thermique. La densité à cru de la bande coulée a été mesurée (géométriquement) à 0.5.

II.7 Frittage de l'anode support

II.7.1 Caractérisation du composite NiO/8YSZ

De la même manière que pour l'électrolyte, des comprimés de densité initiale proche de celle de la bande d'anode crue, soit 0.5, ont été fabriqués pour les essais de dilatométrie.

Le comportement du frittage du composite 50/50 NiO/8YSZ est donné sur la Figure II-18 et la Figure II-19, pour la condition de frittage 1350°C-3h. Le frittage des matériaux NiO et 8YSZ seuls a aussi été étudié. La cinétique de déformation du composite NiO/YSZ est beaucoup plus proche de la cinétique de 8YSZ que de celle de NiO. C'est finalement le matériau le plus lent en frittage qui pilote la déformation du composite. On remarque toutefois un décalage du retrait de NiO/8YSZ vers les plus basses températures par rapport à 8YSZ. Le composite atteint sa vitesse maximale de densification à 1325°C contre 1355°C pour 8YSZ (pic non

visible puisque température supérieure à 1350°C mais observé lors d'un autre essai à jusqu'à 1550°C).

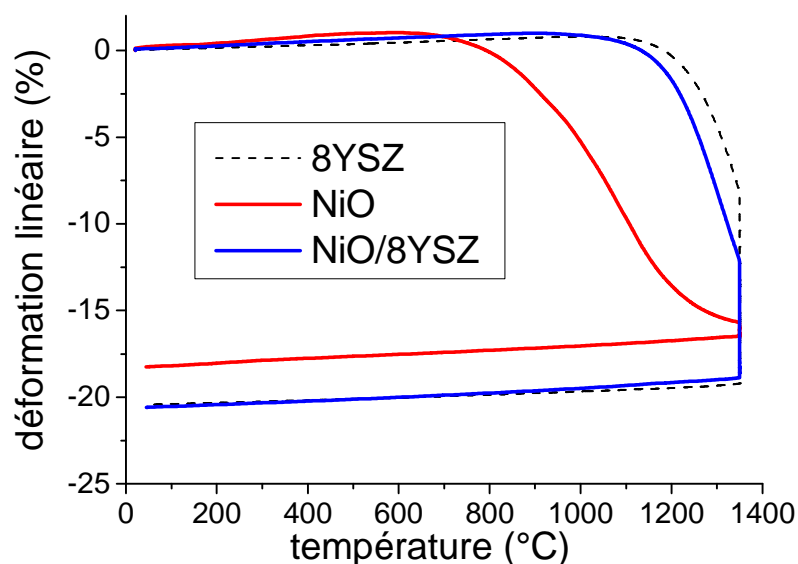


Figure II-18 : Courbes de déformation des matériaux 8YSZ, NiO et du composite 50/50 NiO/8YSZ. 5°C/min, 1350°C-3h

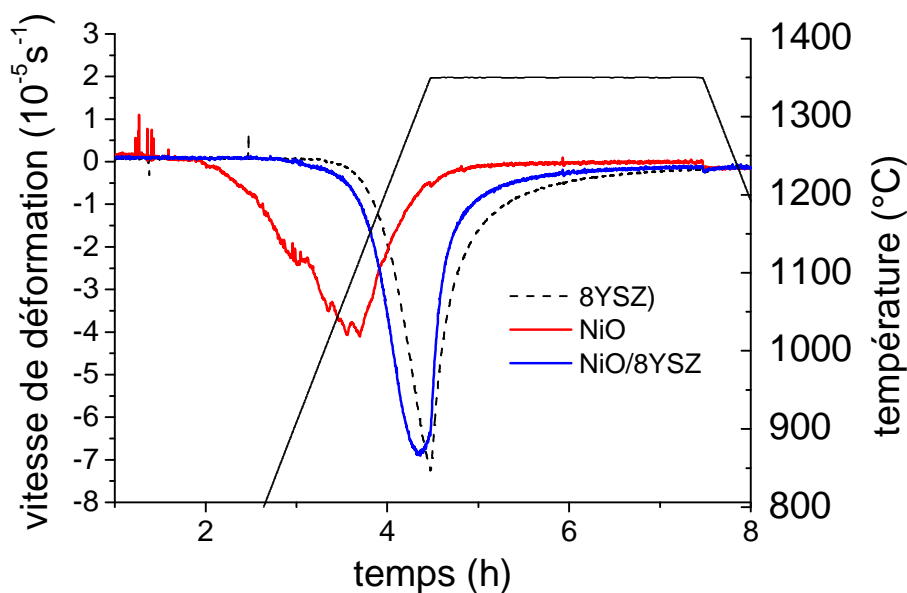


Figure II-19 : Courbes de vitesse de déformation des matériaux 8YSZ, NiO et du composite 50/50 NiO/8YSZ. 5°C/min, 1350°C-3h

On peut expliquer ce décalage par le fait que, lors de son frittage, le réseau percolant de particules d'oxyde de nickel (en blanc sur la Figure II-20) met en compression le réseau de zircon, accélérant ainsi le frittage de ce dernier. Même s'il n'est pas évident sur la figure que

le réseau d'oxyde de nickel soit percolant, c'est bel est bien le cas d'après Bouvard et al. (Bouvard, 1991). En effet, d'après ces auteurs, pour un rapport de taille correspondant au notre, le seuil de percolation est de 38% vol de NiO (46.7% vol de NiO dans notre cas).

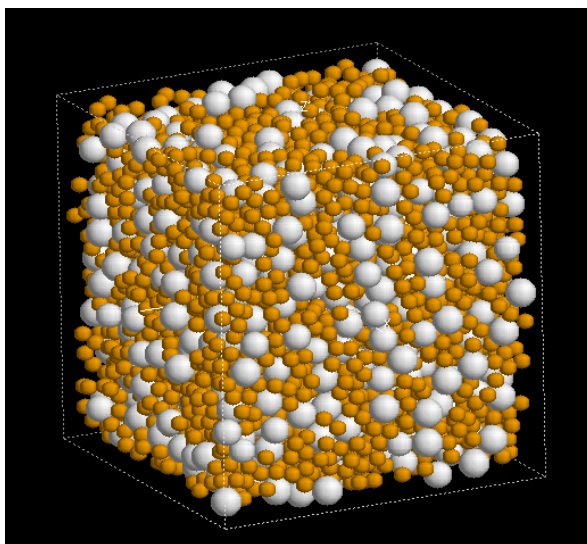


Figure II-20 : Représentation 3D du composite 50/50pds NiO/8YSZ, réalisée avec le logiciel de simulation discrète dP3D (Martin, Scheider, 2006). Les tailles de particules correspondent au \varnothing_{BET} donnés en 1.1.

De même que pour la cathode le cycle de frittage 1200°C-6h a aussi été étudié pour le matériau NiO/YSZ, de manière à borner l'étude. On observe dans ce cas un retrait final moins grand, 17%, contre 20% pour le cycle 1350°C-3h (Figure II-21).

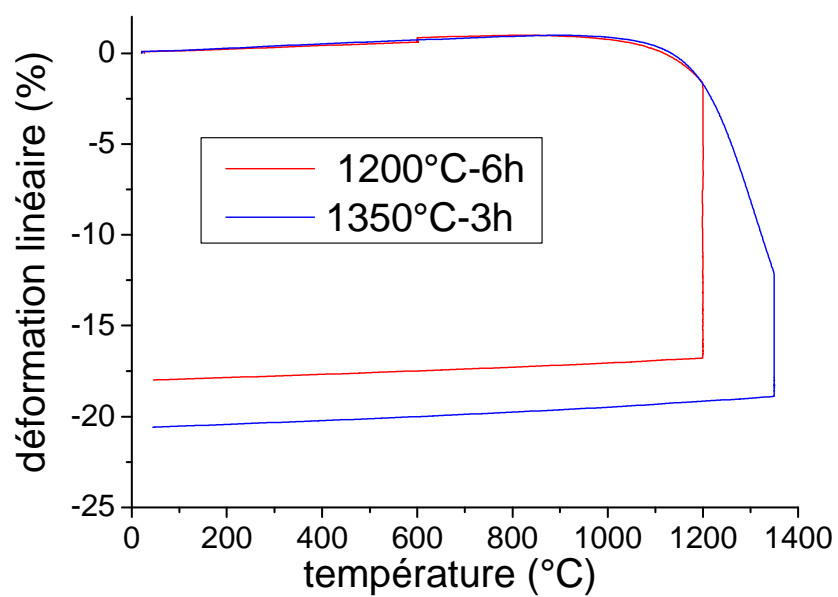


Figure II-21 : Courbes de déformation du composite 50/50 NiO/8YSZ pour les cycles de frittage 1200°C-6h et 1350°C-3h (5°C/min).

Les courbes de densification des matériaux sont données dans la Figure II-22 pour la condition 1350°C-3h. Le composite NiO/8YSZ densifie jusqu'à atteindre une porosité fermée (5%).

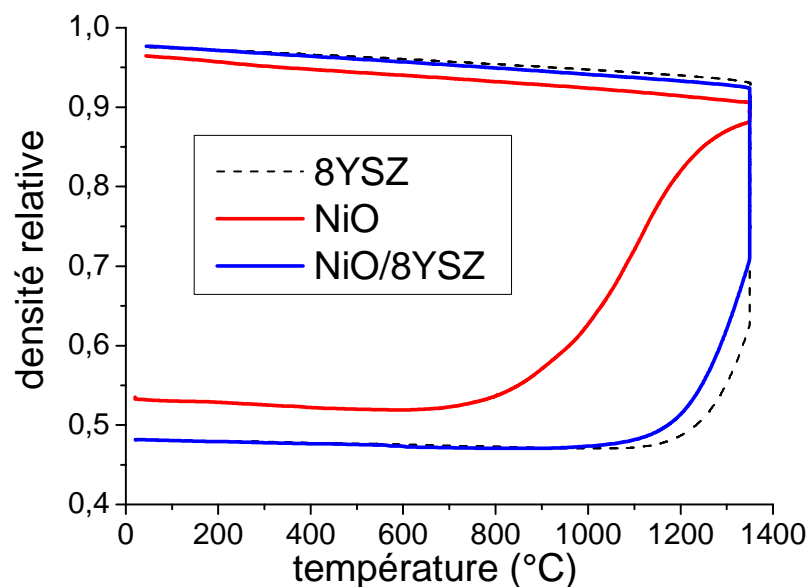


Figure II-22 : Courbes de densification des matériaux 8YSZ, NiO et du composite 50/50 NiO/8YSZ. 5°C/min, 1350°C-3h

La fractographie du composite NiO/8YSZ fritté à 1350°C-3h dévoile une microstructure dense avec une porosité mesurée à 5% par pesée hydrostatique (Figure II-23). Compte tenu de fraction de NiO utilisée, on peut calculer qu'une porosité de 18,6% sera formée lors de la réduction du NiO en Ni (Tableau II-3). On peut donc estimer à 24 % la porosité du matériau après frittage et réduction.

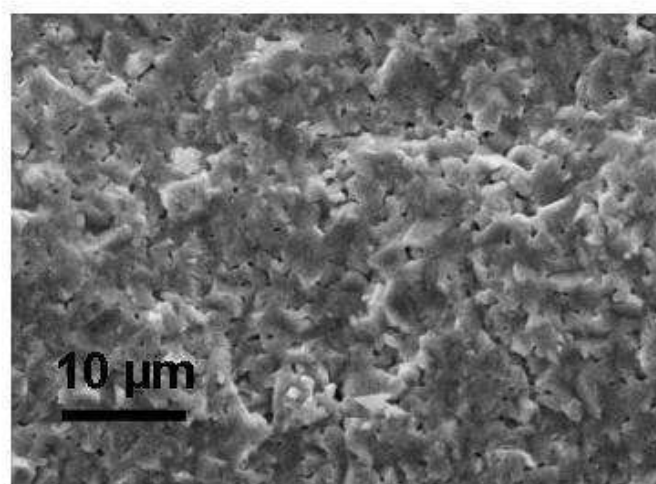


Figure II-23 : Fractographie MEB du composite NiO/8YSZ fritté à 1350°C-3h.

Or, cette porosité est insuffisante puisque les anodes supports requièrent des porosités de l'ordre de 40 à 50% pour pouvoir assurer un transport de gaz correct. Une solution pour augmenter la porosité sans modifier les conditions de frittage est l'ajout de porogènes.

II.7.2 Augmentation de la porosité par ajout de porogènes

Sur la base des travaux de Hu (Hu, 2008), des proportions de 12vol% de farine de blé ($D_{50} = 50\mu\text{m}$) et de 3vol% de parafine (Clariant ceridust 9610F) ($D_{50} = 7\mu\text{m}$) ont été incorporées à la barbotine. L'idée du mélange de porogènes est de fabriquer une microstructure avec deux catégories de pores interconnectés. Une porosité de 25% a été mesurée après frittage à 1350°C-3h sur le composite NiO/8YSZ conduisant à une porosité d'environ 45% après réduction.

Compte-tenu des résultats présentés sur la Figure II-18 et la Figure II-19, il est raisonnable de penser qu'une modification de la composition NiO/8YSZ autour de la composition 50/50 ne va pas changer considérablement le comportement en frittage du composite NiO/8YSZ. D'autres compositions pouvant être utilisées dans une couche fonctionnelle (60/40, 65/35, 45/65), n'ont donc pas fait l'objet d'études dilatométriques. De même, on fera l'hypothèse que, l'ajout de porogènes dans le support, dont la taille est 35 à 250 fois supérieure à la taille des particules de NiO et de 8YSZ n'a pas, ou très peu, d'influence sur le frittage. Ces hypothèses n'ont pas été vérifiées expérimentalement en dilatométrie, mais il a été confirmé, sur des bandes coulées, que le retrait planaire final ne variait quasiment pas avec l'ajout de porogènes, sauf dans le cas du graphite (Timrex KS6), pour la condition 1350°C-3h. La

Figure II-24 montre l'influence des porogènes sur le retrait planaire final d'une bande coulée. Le retrait planaire est mesuré sur des rectangles de bande coulée de 10 cm de long (avant frittage). Le cas du graphite est particulier car ce porogène se présente sous la forme de plaquettes, s'orientant horizontalement par sédimentation lors du séchage de la bande. Ces plaquettes créent, par conséquent, des pores de même formes qui entraînent un frittage anisotrope, plus grand dans le plan de la bande et plus petit dans l'épaisseur. Ainsi, le graphite présente un retrait planaire 20.6% et un retrait de 13.5% dans l'épaisseur alors que toutes les autres bandes présentent un retrait dans l'épaisseur inférieur de environ 1 à 2% au retrait planaire (Figure II-25).

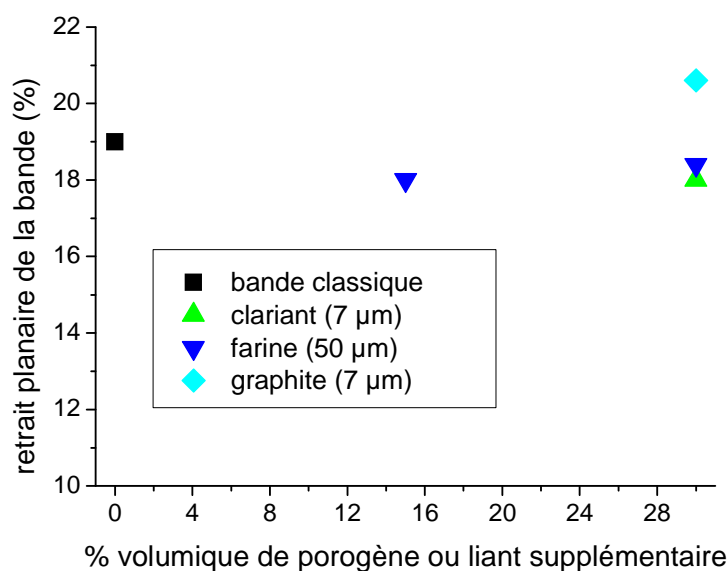


Figure II-24 : Influence des porogènes sur le retrait planaire final d'une bande coulée frittée à 1350°C-3h (5°C/min).

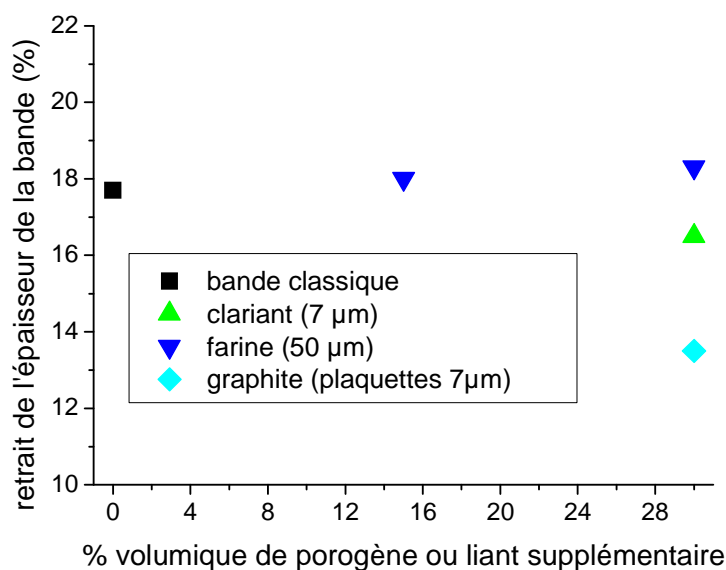


Figure II-25 : Influence des porogènes sur le retrait final de l'épaisseur d'une bande coulée frittée à 1350°C-3h (5°C/min).

Lors de l'élaboration du support, il a aussi été envisagé d'essayer d'augmenter son retrait afin de le faire correspondre à celui de l'électrolyte. En effet, le retrait de l'électrolyte est de 24.5% et celui de l'anode de 20 %. Compte tenu de l'épaisseur du support de 300 µm contre une dizaine pour l'électrolyte, ce dernier se trouve donc dans une situation de frittage partiellement contraint qui nuira forcément à sa densification. Or, une température aussi basse que possible est toujours plus souhaitable dans une perspective de cofrittage de cellule complète. Divers essais ont été menés pour tenter d'augmenter le retrait de l'anode ; sa densité initiale a été diminuée par l'ajout d'une plus grande quantité de liant dans l'anode. La densité initiale de l'anode a pu être diminuée de 0.5 à 0.44, mais cela n'a eu que très peu d'incidence sur le retrait, qui a augmenté de 19 à 21% (Figure II-26). Finalement, en partant d'une densité initiale plus faible, on arrive à une densité finale plus faible également, d'où la faible incidence sur le retrait. De plus, les échantillons dont la part de liant a été augmentée d'un facteur 1,3 et 1,5 étaient inutilisables car la trop grande quantité de liant rendait l'adhérence de l'électrolyte très mauvaise, que se soit lors de sa mise en forme ou lors du cofrittage. L'usage du graphite, qui, comme dit précédemment, augmente le retrait planaire, n'est également pas une bonne solution car il crée des pores perpendiculaires aux flux gazeux (Sanson, 2008), (Skovgaard, 2012). Le retrait du support n'a donc malheureusement pas pu être augmenté.

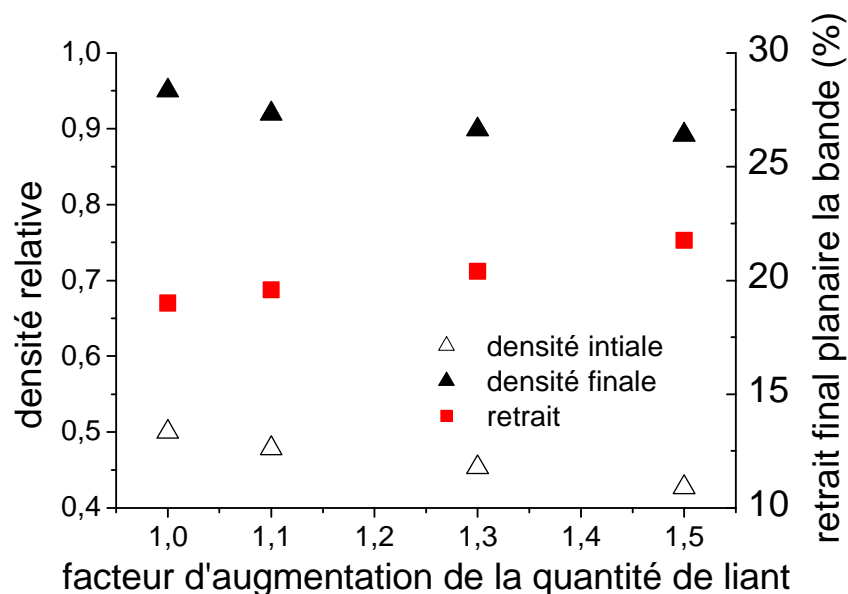


Figure II-26 : Evolution des densités initiales, finales et du retrait planaire d'une bande coulée de NiO/8YSZ après frittage 1350°C-3h.

II.8 Discussion

Les courbes de déformation et de vitesse de déformation des quatre matériaux de cellule sont représentées sur la Figure II-27 et la Figure II-28 respectivement. On peut retenir que le matériau d'électrolyte SSZ présente le plus grand retrait, 24,5% ainsi que la vitesse de déformation la plus élevée. Le matériau qui commence à fritter en premier est la barrière de diffusion CGO, avec une vitesse de densification plus faible que tous les autres matériaux. Frittent ensuite dans cet ordre, l'électrolyte, l'anode puis la cathode. A part l'électrolyte qui subit un retrait de 24,5%, nécessaire pour obtenir une porosité fermée, tous les matériaux présentent un retrait final de l'ordre de 20%.

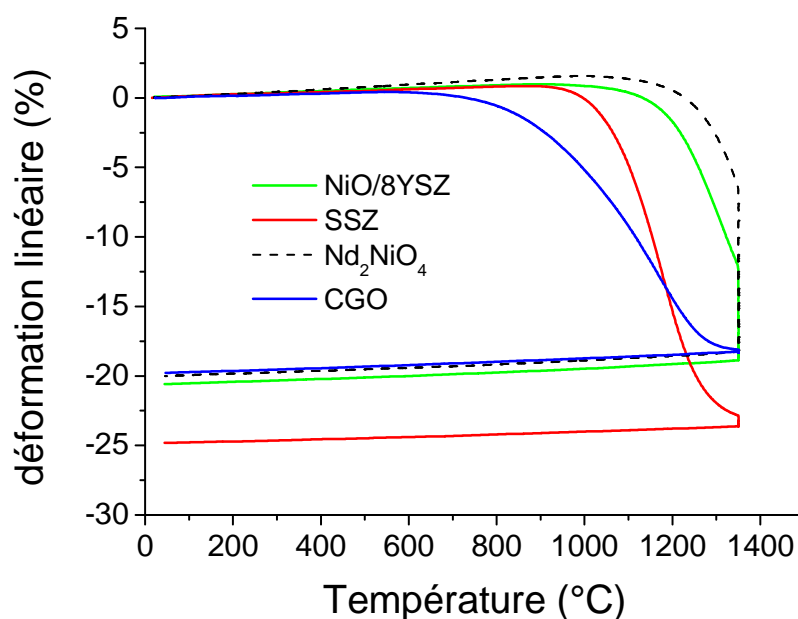


Figure II-27 : Courbes de déformation des matériaux de la cellule. 5°C/min, 1350-3h.

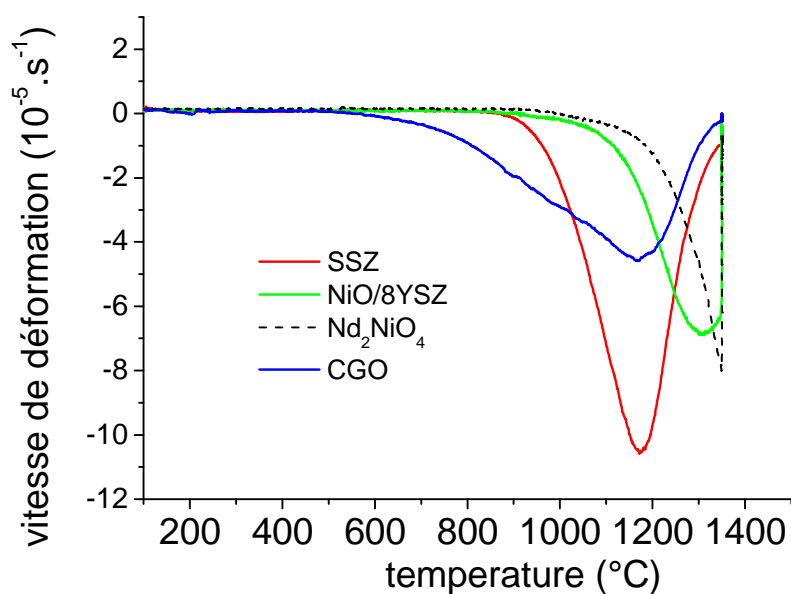


Figure II-28 : Courbes de vitesse de déformation des matériaux de la cellule. 5°C/min, 1350-3h.

La Figure II-29, schématise le frittage de chaque couche en précisant l'épaisseur des couches ainsi que les porosités désirées de chaque couche. Dans le cahier des charges d'une cellule complète, une condition nécessaire au fonctionnement de la cellule est d'avoir un électrolyte présentant une porosité fermée pour garantir l'étanchéité de la cellule. Dans le même temps,

la cathode doit présenter une porosité ouverte de l'ordre de 30 à 40%. Le cofrittage de la cellule complète devra donc être un compromis, un frittage à haute température favorisera la densification de l'électrolyte alors qu'un frittage à basse température permettra d'avoir une porosité plus élevée dans la cathode. La condition de frittage optimale sera donc celle qui pourra densifier à plus de 95% l'électrolyte à la plus basse température possible. Et, en dernier recours, il sera toujours possible d'introduire des porogènes dans la cathode pour avoir la porosité requise.

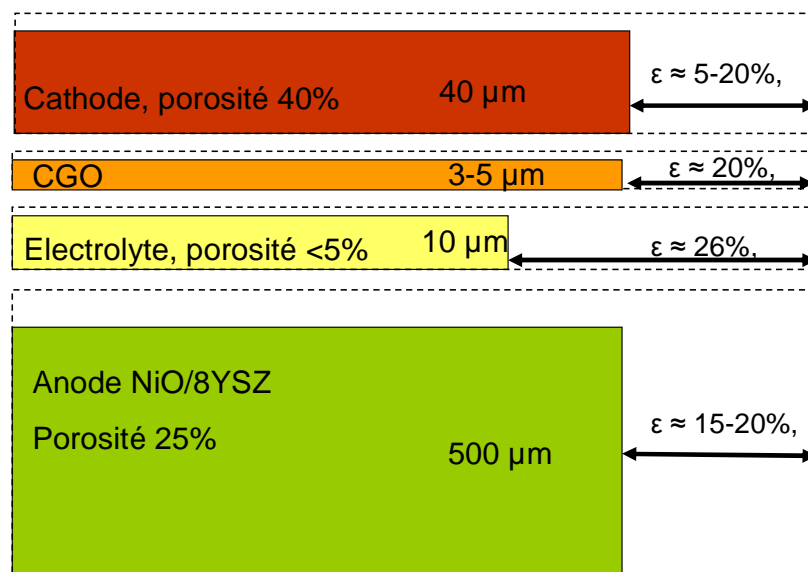


Figure II-29 : Schématisation du cofrittage des différentes couches

Compte tenu des différences de retrait (20 - 26%) et du rapport d'épaisseur 10/500 défavorable à la densification de l'électrolyte, l'étude s'est d'abord portée sur le cofrittage support/electrolyte dans les conditions de frittage déterminées pour avoir un électrolyte dense. En effet, les conditions de frittage de l'électrolyte ont été déterminées dans le cas d'un frittage libre. La densification de l'électrolyte dans la cas d'un cofrittage ne sera sans doute pas aussi aisée.

II.9 Cofrittage anode électrolyte et choix d'une condition de frittage

La question qui se pose est donc de savoir si les conditions de frittage définies pour densifier le matériau d'électrolyte sont toujours valables dans le cas du cofrittage. Compte tenu des différences de retrait et d'épaisseur, c'est l'assemblage de la demi cellule anode-électrolyte qui posera vraisemblablement le plus de problèmes à la densification de l'électrolyte. Des expériences de cofrittage ont été menées sur des demi cellules (disques Ø 30 mm) anode

support / électrolyte pour les cycles de frittages définis précédemment. Les demi cellules sont réalisées par sérigraphie de l'électrolyte sur une bande d'anode coulée crue, puis par cofrittage avec l'électrolyte « face contre sol » avec une charge de 5g (il sera vu pourquoi dans le chapitre III). Les échantillons ont ensuite été cassés pour réaliser des fractographies au MEB et connaître l'état de densification de l'électrolyte selon le cycle de frittage employé, sachant qu'il n'a pas été possible de réaliser des mesures de densités précises comme dans le cas de comprimés. Les fractographies sont présentées en Figure II-30.

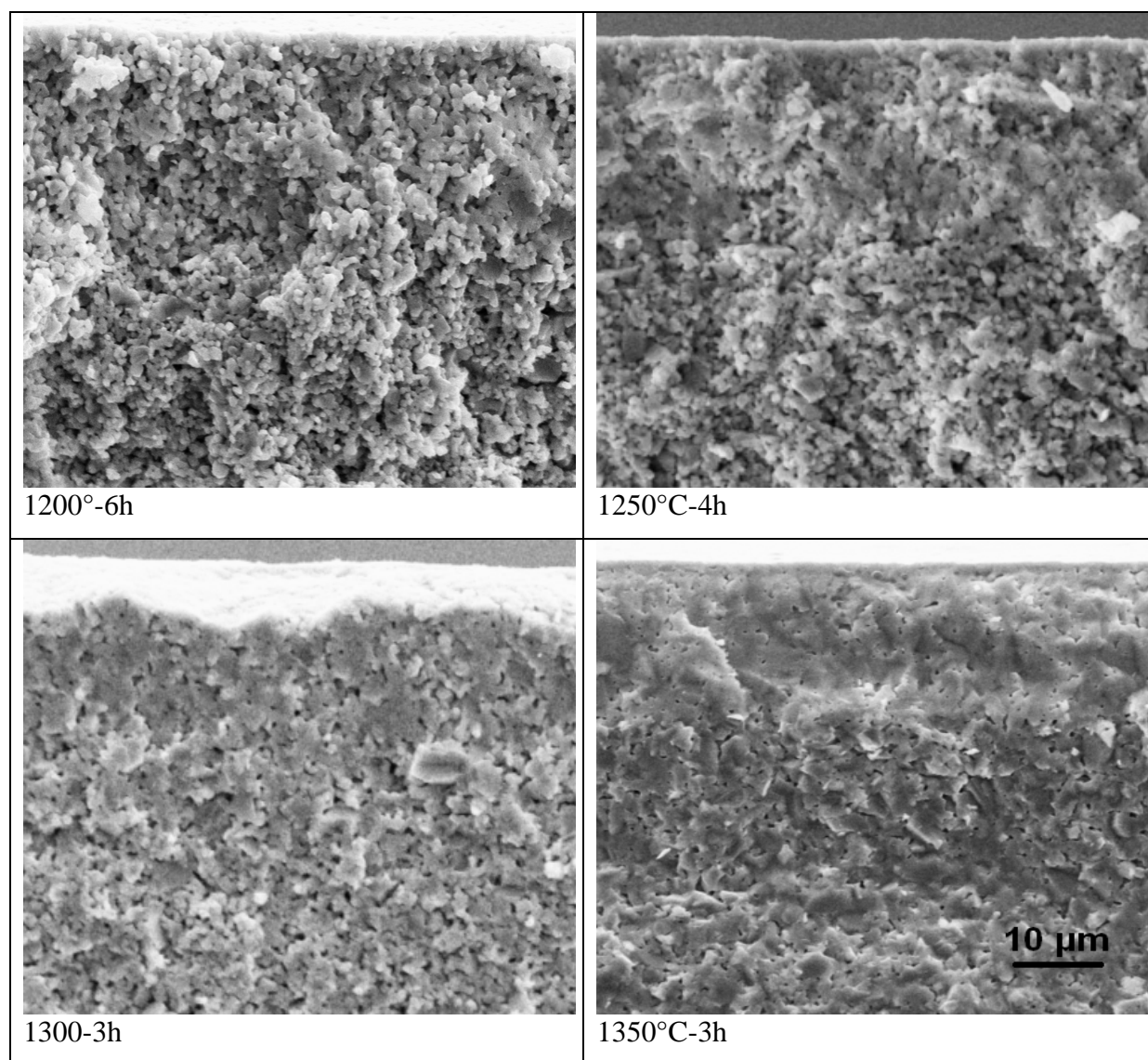


Figure II-30 : Fractographies MEB des demi cellules cofrittées entre 1200°C et 1350°C. L'électrolyte est sur le haut des photos et présente une épaisseur de l'ordre de 20 µm.

L'électrolyte est situé en haut des photographies avec une épaisseur de l'ordre de 15 à 20 µm. Pour les conditions 1200°C-6h et 1250°C-4h, il est difficile de savoir où s'arrête l'anode et où

commence l'électrolyte, tant ce dernier est poreux. Visuellement, la densification de l'électrolyte pour la condition 1300°C-3h semble insuffisante également. Seule la condition 1350°C-3h permet de densifier suffisamment l'électrolyte et garantit son étanchéité.

On observe que la porosité de l'électrolyte diminue quand la température de frittage augmente alors que toutes ces conditions de frittage conduisaient à quasiment la même porosité en frittage libre sur comprimés. La différence de retrait entre le support anodique et l'électrolyte semble être à l'origine de cette porosité. Le retrait linéaire de l'électrolyte est limité à 20% dans les directions horizontales alors que ce matériau nécessite, en frittage libre, un retrait linéaire de 24.5%, pour atteindre une porosité fermée. La densification de l'électrolyte ne pourrait donc se réaliser que grâce à un retrait anisotrope, c'est-à-dire un retrait plus grand dans l'épaisseur pour compenser le retrait insuffisant dans les directions planes. Cette hypothèse, qui permet d'expliquer qualitativement la mauvaise densification de l'électrolyte lors du cofrittage, n'a pas pu être vérifiée quantitativement. En effet, l'épaisseur de l'électrolyte sérigraphié n'est jamais rigoureusement la même d'un échantillon à l'autre et d'un côté à l'autre de la cellule, surtout sur de faibles épaisseurs, comme c'est le cas pour l'électrolyte. On peut, en revanche faire une estimation du retrait linéaire de l'épaisseur ε_z en utilisant la formule :

$$\frac{D^0}{D^f} = (1 - \varepsilon_x)(1 - \varepsilon_y)(1 - \varepsilon_z) \quad \text{Équation II-1}$$

Sachant que la densité initiale D^0 est égale à 0.44, que la densité finale D^f est égale à 0.98 ± 0.01 (estimation visuelle à partir de la figure II-26) et que $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0.2$, on trouve $\varepsilon_z = 0.295 \pm 0.005$. Un retrait linéaire de l'épaisseur de l'ordre de 30% est donc nécessaire pour compenser les retraits planaires x et y de 20% imposés par le support. Ce retrait de 30% de l'épaisseur ne peut être réalisé qu'en activant suffisamment le frittage du matériau d'électrolyte. Il faut donc utiliser une température plus élevée dans le cas d'un cofrittage que dans le cas d'un frittage libre. Et finalement, seul le traitement de 1350°C avec un maintien en température de 3h permet d'obtenir une microstructure d'électrolyte suffisamment dense. Cette condition de frittage a donc été choisie pour le cofrittage de la cellule complète.

II.10 Bilan

Ce chapitre a permis de caractériser le comportement en frittage de tous les matériaux de la cellule en prenant soin de respecter au mieux leurs conditions initiales de mise en forme, c'est-

à-dire leurs compacités. Initialement, il était question de déterminer une gamme de cycles de frittage pour l'électrolyte, de les appliquer aux matériaux d'électrodes et de mesurer leurs réponses électrochimiques. La compilation de tous ces résultats nous aurait permis de choisir alors le cycle amenant au meilleur compromis « performances électrochimiques de l'anode – performances électrochimiques de la cathode – porosité fermée dans l'électrolyte ». Finalement, il s'est avéré lors des premiers essais de cofrittage que cette stratégie n'était pas payante puisque le matériau d'électrolyte ne se densifie pas aussi bien lors du cofrittage qu'en frittage libre. Une température élevée est nécessaire pour activer un retrait anisotrope amenant à une densification suffisante. Parmi les quatre conditions expérimentées, seule la plus élevée, 1350°C-3h, permet une densification satisfaisante de l'électrolyte.

Il a été envisagé également d'aider la densification de l'électrolyte en augmentant le retrait de l'anode. La densité initiale de la bande coulée a pu être diminuée mais il n'y a pas eu d'incidence sur le retrait mais uniquement sur la densité finale. Le retrait de la bande n'a donc pas pu être augmenté et cette voie a été abandonnée. L'étude ne va alors se porter maintenant que sur cette seule condition de frittage : 1350°C-3h.

Ce chapitre a aussi permis de dévoiler toute la complexité du procédé de cofrittage qui nécessite de considérer un assemblage de matériaux frittant ensemble et non pas chaque matériau frittant indépendamment. En outre, même si les densités initiales des matériaux sont respectées pour les caractérisations en frittage sur comprimés, la microstructure obtenue après un frittage libre n'est pas vraiment représentative de celle obtenue par cofrittage. Cela devra être pris en compte pour chaque analyse où on se placera dans des conditions différentes du cofrittage. De plus, le cofrittage des matériaux crée aussi des distorsions et des contraintes, surtout dans le cas de multicouches de faibles épaisseurs. Ces phénomènes de courbure ont été observés lors de ces travaux et le chapitre suivant se consacre à les expliquer.

III. Cofrittage d'une demi cellule et d'une cellule complète

III.1 Déformations globales observées

Après frittage à 1350°C-3h, la demi cellule anode-électrolyte présente systématiquement une courbure concave du côté anode comme montré en Figure III-1. Le profil de courbure de la demi cellule a été mesuré à l'aide d'un palpeur et est donné en Figure III-2. L'échantillon présente une flèche maximale de 4.2 mm sur un diamètre après frittage de 24mm.



Figure III-1 : Demi cellule cofrittée à 1350°C-3h. Courbure concave côté anode (côté vert).

Il est toutefois fort heureusement possible de garder la demi-cellule et la cellule complète quasiment plane après cofrittage en frittant sous charge. Une charge suffisante est une plaque d'alumine de 5 g, ce qui correspond à une contrainte de compression de 0.07 kPa, en supposant que la charge est appliquée de façon uniforme sur la surface totale de la demi cellule. L'échantillon fritté sous charge reste quasiment plan (Figure III-2), malgré la faible compression exercée (inférieure à celle appliquée dans un essai classique de dilatométrie (1kPa). En fait, l'effort exercé par cette charge crée un moment de flexion dès que la cellule de se courbe, et donc l'en empêche. En utilisant l'expression analytique III-1 correspondant à une poutre élastique en flexion :

$$\sigma_{\max} = \frac{6FL}{bh^2} \quad \text{Équation III-1}$$

où F, L, b et h sont respectivement la force appliquée, la longueur, la largeur et la hauteur de la poutre ; en prenant un rapport L/b égal à 1, l'ordre de grandeur de la contrainte maximale induite par la charge de flexion a été estimée à 1MPa. Cette contrainte, opposée à la déformation provoquée par la courbure, est suffisante pour empêcher la courbure.

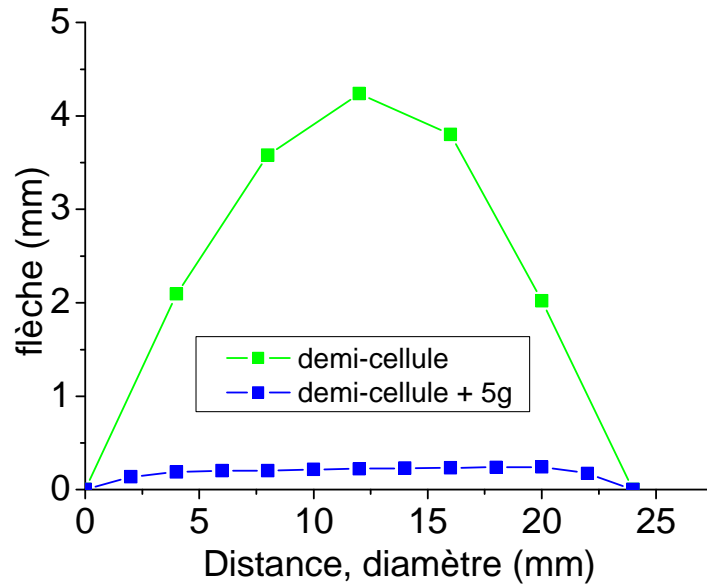


Figure III-2 : Profil de courbure de la demi cellule anode-électrolyte frittée avec et sans charge

Même si un co-frittage sous charge est possible, ces phénomènes de courbure dus au cofrittage méritent une attention particulière car le sens de la courbure provoquée est contraire à celui que l'on aurait imaginé de manière intuitive. En effet, comme schématisé sur la Figure III-3, le retrait de l'électrolyte (24.5%) étant plus élevé que le retrait du support (20%), on s'attend intuitivement à une courbure finale concave côté électrolyte. Or on observe l'inverse c'est-à-dire une courbure concave côté support comme montré en Figure III-3 : Courbure finale attendue de la cellule en se basant sur les différences de retrait.

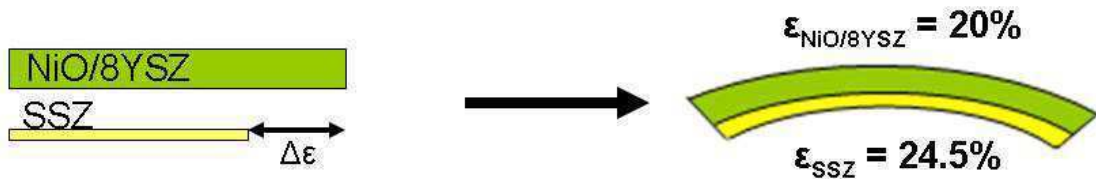


Figure III-3 : Courbure finale attendue de la cellule en se basant sur les différences de retrait

Nous avons alors essayé de comprendre ce phénomène. Pour ce faire, une modélisation analytique de l'évolution de la courbure durant le cofrittage a été réalisée.

III.2 Modélisation analytique d'un cofrittage anode/électrolyte

III.2.1 Présentation du modèle

Le modèle analytique utilisé exprime la vitesse de courbure d'un bicouche asymétrique pendant le cofrittage. Il a été utilisé par Cai et al (Cai, 1997, 2). Ce modèle est tiré du calcul analytique de la courbure d'un assemblage de matériaux soumis à une variation de température, dans le domaine élastique (Feng, 1983). Par analogie élasticité/viscoplasticité, le modèle peut être étendu au domaine des déformations plastiques.

III.2.2 Solution élastique

Considérons un assemblage asymétrique de deux couches de matériaux 1 et 2, d'épaisseur h_1 et h_2 , de module d'Young E_1 et E_2 et de coefficients de dilatation thermique α_1 et α_2 , soumis à une variation de température ΔT (Figure III-4).



Figure III-4 : Représentation de l'assemblage

Si chacun des matériaux, considéré indépendamment, est soumis à une variation de température ΔT , leur déformation est donnée par $\varepsilon = \alpha \Delta T$ (Figure III-5).

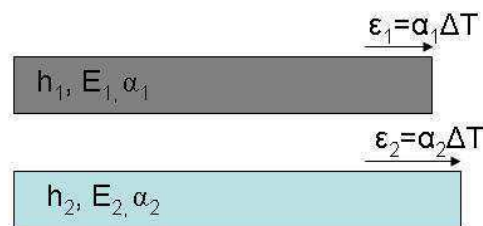


Figure III-5 : Représentation de l'élongation des matériaux soumis à une variation de température.

La variation de longueur de l'assemblage sera intermédiaire entre les variations de longueur des deux matériaux pris séparément, de manière à assurer un équilibre des forces dans le système considéré. Cependant, l'équilibre du système n'est pas assuré pour autant et ce dernier se cambre pour assurer un équilibre des moments et des forces. La courbure de

l'assemblage est la seule déformation possible du système qui répond aux contraintes de compatibilité géométrique (Figure III-6).

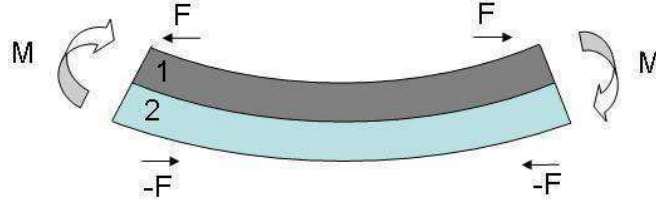


Figure III-6 : Courbure de l'assemblage, représentation de l'équilibre des forces et moments.

La résolution des équations traduisant l'équilibre des forces et des moments au niveau de la ligne neutre permet de calculer la courbure ρ du système (inverse du rayon de courbure r). ρ s'exprime de la façon suivante pour un assemblage infiniment long (Feng, 1983), (Cai, 1997, 2), (Sauverplane, 2007):

$$\rho = \frac{1}{r} = \frac{6E_1E_2h_1h_2(h_1+h_2)}{(E_1h_1+E_2h_2)(E_1h_1^3+E_2h_2^3)+3E_1E_2h_1h_2(h_1+h_2)^2}(\alpha_2-\alpha_1)\Delta T \quad \text{Équation III-2}$$

Une autre manière, plus élégante, d'écrire cette équation est :

$$k = \frac{h_1+h_2}{r} = \frac{6(m+1)^2mn}{m^4n^2+2mn(2m^2+3m+2)+1}(\alpha_2-\alpha_1)\Delta T \quad \text{Équation III-3}$$

Avec $m = \frac{h_1}{h_2}$, $n = \frac{E_1}{E_2}$ et k la courbure normalisée par l'épaisseur du bicouche.

Dans cet exemple d'assemblage, la couche 1 est globalement en traction alors que la couche 2 est globalement en compression. Le profil de contrainte varie linéairement dans l'épaisseur des couches (Figure III-7). L'extérieur de la couche 1 est en compression mais la contrainte maximale en traction est située à l'interface dans la couche 1 (Cai, 1997, 2). Dans la couche 2, la contrainte maximale en compression est située à l'interface et l'extérieur de la couche 2 est en traction. Le profil des contraintes en donné en Figure III-7.

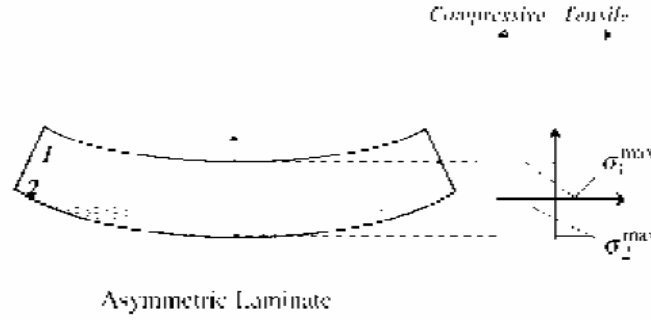


Figure III-7 : Profil de contrainte dans un composé asymétrique (Cai, 1997)

La contrainte moyenne dans la couche 1 est donnée par la relation (Cai, 1997, 2):

$$\sigma_1 = \frac{m^4 + mn}{n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + m^4} E_1 (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T \quad \text{Équation III-4}$$

Dans le cas d'un assemblage de longueurs finies, la contrainte devient biaxiale. Il convient alors de réécrire les équations précédentes en remplaçant E par $E/(1-\nu)$ où ν est le coefficient de Poisson.

III.2.3 Solution visqueuse

Considérons maintenant le même assemblage dans le cas d'un cofrittage. Les déformations élastiques peuvent être négligées par rapport aux déformations visqueuses, qui leur sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur durant la majorité du procédé. Les matériaux présentent un comportement visqueux sauf au début de phase de chauffe (Cai, 1997, 2). De ce fait, on peut considérer les déformations dues au cofrittage comme visqueuses uniquement. Les équations précédentes peuvent être transposées dans le domaine visqueux en utilisant l'analogie élasticité-viscosité. Le remplacement du module d'Young E par la viscosité η et de la déformation thermique différentielle $\Delta\alpha\Delta T$ par la différence de vitesse de déformation $\Delta\dot{\epsilon}$, permet de réécrire les équations III-3 et III-4 dans le domaine visqueux.

La contrainte moyenne visqueuse dans la couche 1, induite par la différence de vitesse de déformation des deux couches, est donnée par (Cai, 1997, 2) :

$$\sigma_1 = \frac{m^4 + mn}{n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + m^4} \eta_1 (\dot{\epsilon}_2 - \dot{\epsilon}_1) \quad \text{Équation III-5}$$

La vitesse de courbure normalisée est donnée par :

$$\dot{k} = \frac{h_1 + h_2}{\dot{r}} = \frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + 1} (\dot{\epsilon}_2 - \dot{\epsilon}_1) \quad \text{Équation III-6}$$

Avec $m = \frac{h_1}{h_2}$ (constant), $n = \frac{\eta_1 / (1 - \nu_1^{vp})}{\eta_2 / (1 - \nu_2^{vp})}$, dans le cas d'un état de contrainte bi axial, avec ν^{vp}

le coefficient de Poisson visqueux. L'équation III-6 permet de modéliser analytiquement la vitesse de courbure, et donc la courbure obtenue par intégration de la vitesse de courbure, d'un bicouche lors du cofrittage. Ce modèle a été utilisé dans le cas du cofrittage d'une demi cellule.

III.3 Détermination expérimentale des paramètres du modèles

III.3.1 La différence de vitesse de déformation

La différence de vitesse de déformation $\Delta\dot{\epsilon}$ est obtenue simplement par soustraction de la vitesse de déformation de l'électrolyte à la vitesse de déformation de l'anode, pour chaque même pas de temps. $\Delta\dot{\epsilon}$ est obtenu à partir des mesures dilatométriques présentées dans le chapitre 2 pour le même cycle de frittage (1350°C-3h, 5°C/min). $\Delta\dot{\epsilon}$ est tracée en Figure III-8 en fonction du temps. On note que cette valeur est d'abord positive quand l'électrolyte fritte plus rapidement que l'anode puis est négative quand SSZ arrive en fin de frittage et que NiO/8YSZ fritte à son tour. L'équation III-6 met en évidence le fait que $\Delta\dot{\epsilon}$ est le paramètre le plus influent du modèle, puisque la vitesse de courbure lui est directement proportionnelle.

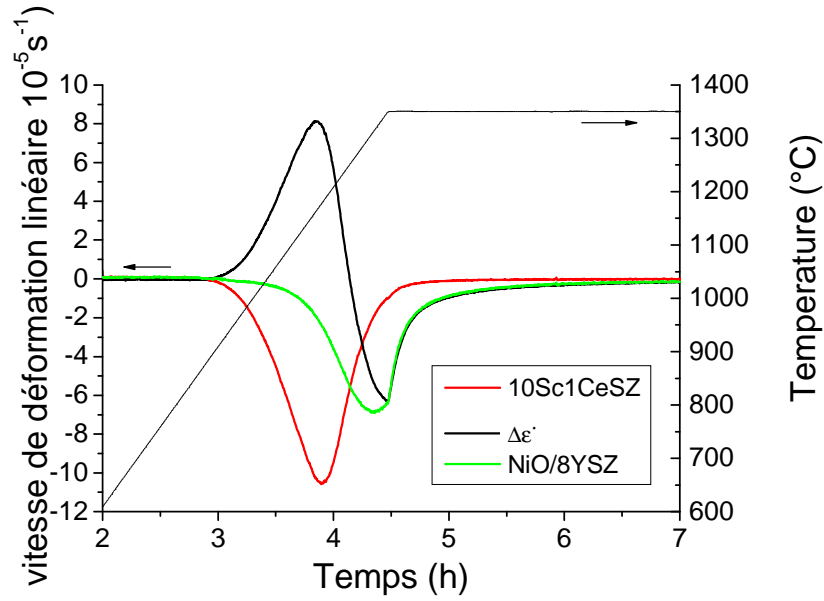


Figure III-8 : Vitesses de déformation de l'électrolyte SSZ, de l'anode NiO/8YSZ et la différence $\Delta\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{NiO/8YSZ} - \dot{\epsilon}_{SSZ}$ pendant le cycle de frittage donné.

III.3.2 La viscosité

Lors d'un test de flexion 3 points dans le domaine élastique, la flèche maximale f d'une poutre induite par une charge appliquée au centre des deux appuis est donnée par :

$$f = \frac{Fl^3}{4bh^3} \frac{1}{E} \quad \text{Équation III-7}$$

Où F , l , b , h et E sont respectivement la force, la distance entre appuis, la largeur et la hauteur de la poutre et le module d'Young du matériau.

Avec l'analogie élasticité-viscosité, déjà évoquée précédemment, la variation df de la flèche durant un intervalle de temps dt peut être estimée en remplaçant f par df/dt et E par la viscosité η dans l'équation III-7. Par conséquent, la viscosité est obtenue par la relation :

$$\eta = \frac{Fl^3}{4bh^3} \frac{1}{df/dt} \quad \text{Équation III-8}$$

La variation de la flèche a été obtenue par un essai de flexion trois points dans le dilatomètre, sur des échantillons de dimensions $L = 15.3\text{mm}$, $b = 3.1$, $h = 4.1\text{mm}$. La distance entre appuis est de 6.1mm et la charge est de 150g . La contrainte maximale correspondante est de 1.02MPa . Durant l'essai, seul le déplacement vertical du milieu de la poutre est mesuré. Ce déplacement englobe la déflexion de la poutre et le frittage libre de l'échantillon. La flèche

est obtenue par soustraction du déplacement du frittage libre (mesuré sur comprimé) au déplacement total mesuré sur la poutre. Durant cet essai, l'hypothèse faite est que la charge n'a pas d'influence sur le frittage de l'échantillon. La viscosité des matériaux SSZ et NiO/8YSZ est donnée en Figure III-9. Avant le début du frittage, soit avant 900°C, les matériaux peuvent être considérés comme purement élastiques et présentent alors une viscosité très élevée, non mesurable. A partir du moment où le frittage des matériaux débute, leurs viscosités diminuent rapidement de 100 GPa.s à quelques GPa.s (2.5 GPa.s pour NiO/8YSZ et 3.6 GPa.s pour SSZ). Le minimum de viscosité est atteint avant le point d'inflexion de la courbe de densité. La viscosité augmente ensuite rapidement. Chacune des courbes de viscosités présentent une « bosse » à $t \approx 4,2$ h. Il n'a pas été trouvé d'explication (glissement de l'échantillon ?).

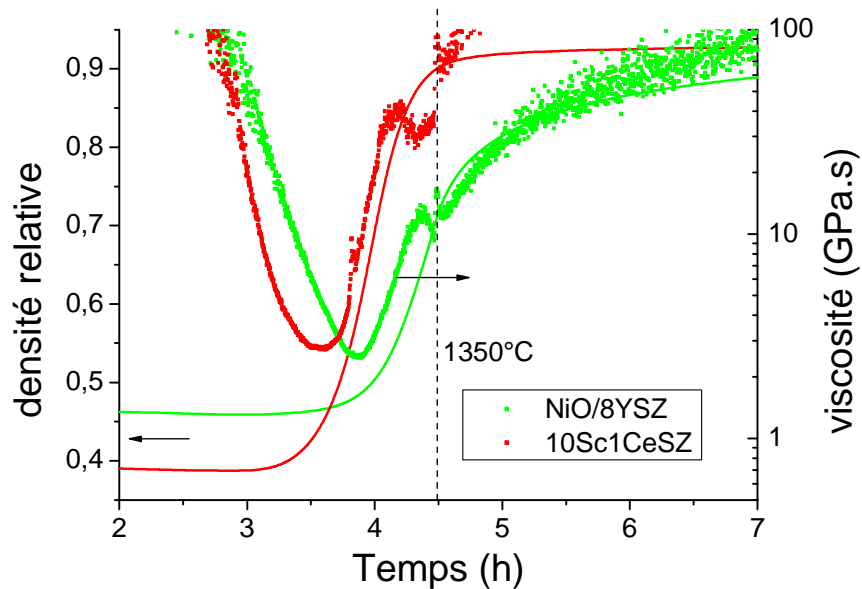


Figure III-9 : Viscosité (axe de droite) et densité (axe de gauche) des matériaux 10Sc1CeSZ et NiO/8YSZ en fonction du temps. 1350°C-3h, 5°C/min.

Ce comportement est typique et a déjà été observé par plusieurs auteurs (Lee, 2008), (Largiller, 2011), (Kim, 2003). La viscosité peut raisonnablement être représentée comme une fonction de deux variables que sont la température et la densité (Largiller, 2011), (Kim, 2003). La viscosité diminue quand la température augmente et augmente quand la densité augmente, d'où le minimum observé.

III.3.3 Le coefficient de Poisson visqueux

Le coefficient de Poisson visqueux est supposé suivre la relation de Bordia et Sherer (Bordia, 1988) :

$$v^{vp} = 0.5 \sqrt{\frac{\rho}{3 - 2\rho}} \quad \text{Équation III-9}$$

Où ρ est la densité relative du matériau.

III.4 Modélisation analytique du cofrittage d'une demi cellule

III.4.1 La courbure

La vitesse de courbure du bicouche pendant le cofrittage a été calculée avec l'équation III-6 et a été tracée en Figure III-10. Un rapport d'épaisseur $m = 20/300$ (électrolyte : $20 \mu\text{m}$ / anode : $300 \mu\text{m}$) constant a été utilisé. Sans surprise, la vitesse de courbure suit la même allure que la différence de vitesse de déformation $\Delta\dot{\epsilon}$. On observe un retard de la courbe de vitesse de courbure par rapport à la courbe $\Delta\dot{\epsilon}$ entre 900 et 1200°C . Ceci est dû à la grande viscosité de l'anode comparée à celle de l'électrolyte dans cette plage de température. Ce rapport de viscosité couplé avec le rapport d'épaisseur permet à l'anode de résister à la déformation provoquée par l'électrolyte et retarde le phénomène de courbure. Ce retard de \dot{k} par rapport à $\Delta\dot{\epsilon}$ n'est pratiquement pas observé dans la seconde partie du cofrittage, bien que l'anode ait une viscosité plus faible que celle de SSZ, puisque le rapport d'épaisseur m permet à l'anode d'imposer sa déformation à l'électrolyte.

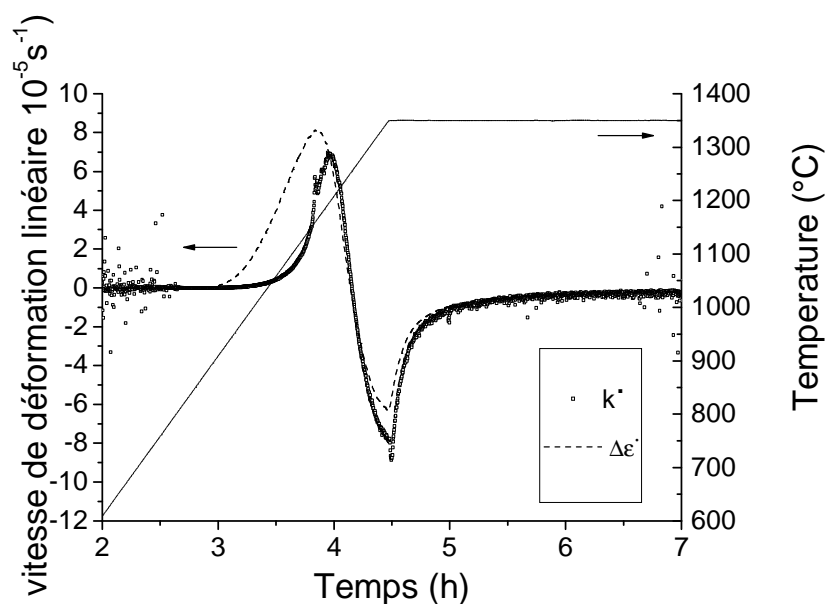


Figure III-10 : Vitesse de courbure normalisée du bicouche NiO-8YSZ/SSZ pendant le frittage et comparaison avec $\Delta\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{NiO/YSZ} - \dot{\epsilon}_{SSZ}$. 1350°C-3h, 5°C/min.

La courbure de l'échantillon a été calculée par intégration de la vitesse de courbure par rapport au temps (Figure III-11). Ce calcul montre que la courbure du bicouche pendant le cofrittage est d'abord positive au début du frittage et atteint un maximum à 1250°C. Ensuite la courbure décroît et devient négative en fin de frittage.

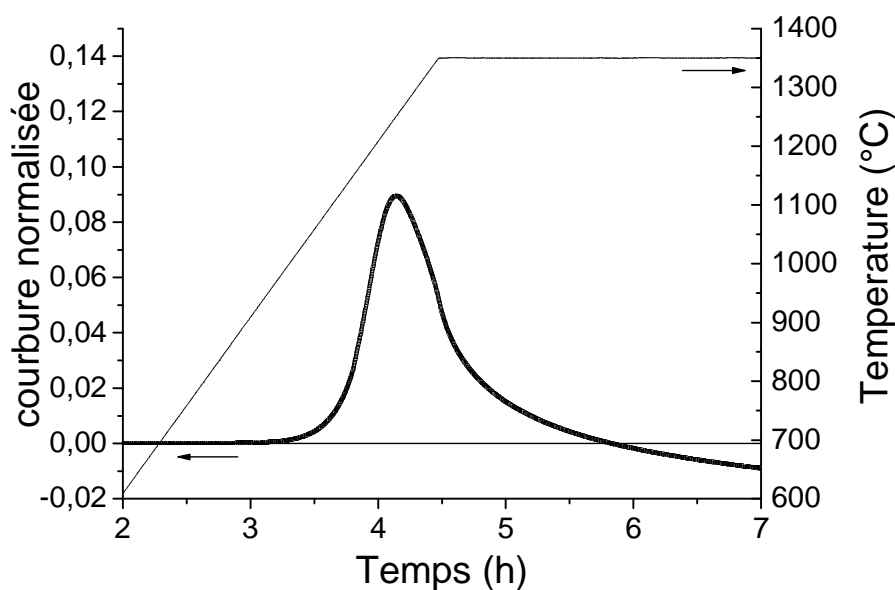


Figure III-11 : Courbure normalisée du bicouche SSZ/NiO-8YSZ pendant le cofrittage. 1350-3h, 5°C/min.

La courbure positive en début de frittage signifie que le bicouche se cambre avec une courbure concave du côté de l'électrolyte. Dans la seconde partie du frittage, la courbure s'inverse pour donner une courbure concave du côté de l'anode en fin de frittage comme observé sur les demi-cellules (Figure III-1). La courbure normalisée finale (-0.011) correspond à un rayon de courbure de 2.9 cm, proche de celui mesuré sur la demi-cellule en Figure III-1 qui est de 2.6 cm. La courbure maximale (0.091) correspond à un rayon de courbure beaucoup plus petit de 2.5mm. Un cercle de rayon 2.5mm a un périmètre de 15,7 mm, soit moins que le diamètre de la demi-cellule présenté en Figure III-1. Cela signifie que la courbure modélisée est telle que l'échantillon s'enroulerait sur lui-même lors du frittage. Il sera vu en III-5 que ce n'est pas le cas. Plusieurs phénomènes, qui influent sur la courbure, ne sont pas pris en compte dans le modèle utilisé et peuvent expliquer ces différences. Le modèle utilisé est indépendant de la géométrie du bicouche. Or, il a été observé que la géométrie de l'échantillon (rectangle, disque, carré, « allumette ») ne donne pas la même courbure même si le sens final de celle-ci est toujours le même. En effet, plus la géométrie utilisée aura d'axes de symétrie, plus il y aura de courbures possibles en concurrence, qui auront tendance à interférer les unes avec les autres. Par exemple, la géométrie allumette donne, à la fin, une courbure plus élevée que celle obtenue avec un rectangle. De plus, le modèle ne prend pas compte la gravité. La gravité peut être négligée dans le cas d'échantillons de petites dimensions et dans le domaine de déformations élastiques. En effet, dans ce dernier cas, les contraintes induites par le bras de levier du poids sont largement inférieures à celle, induite par la dilation différentielle, tendant à courber la cellule. Or la gravité n'est plus négligeable dans le domaine visqueux où les contraintes mis en jeu sont plusieurs ordres de grandeur en dessous de celles du domaine élastique. Il est donc plus prudent de considérer le modèle comme un outil qualitatif, plus que quantitatif, même si toutefois les ordres de grandeur de la courbure et des contraintes calculées sont, en général, corrects.

III.4.2 Les contraintes

La contrainte bi-axiale normale moyenne dans le plan de la cellule, due aux différences de vitesse de déformation, dans la couche d'électrolyte a été calculée avec l'équation III-10. Cette contrainte est tracée en fonction du temps dans la Figure III-12.

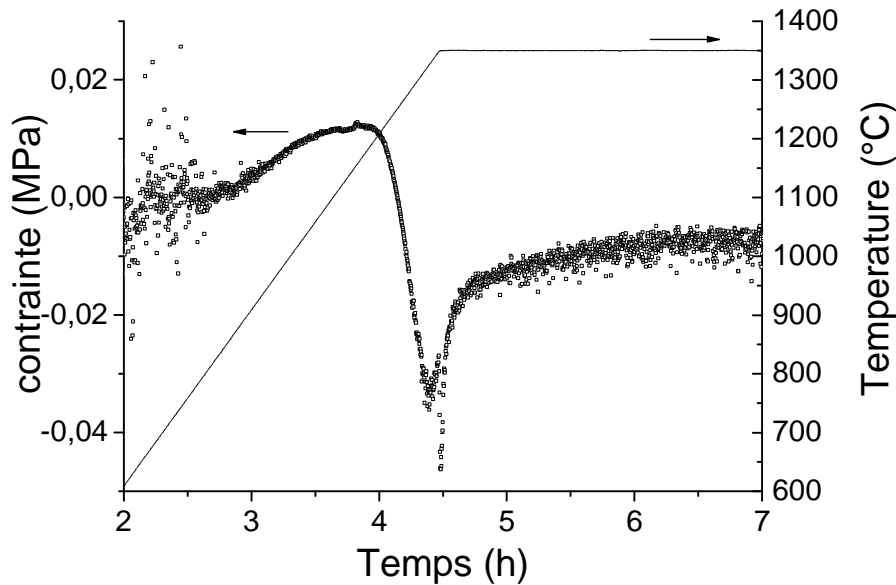


Figure III-12 : Contrainte bi axiale moyenne visqueuse dans l'électrolyte SSZ pendant le cofrittage du bicouche asymétrique SSZ/NiO-8YSZ. 1350°C-3h, 5°C/min.

Cette contrainte suit la même allure que la vitesse de courbure, ce qui n'a rien d'étonnant puisqu'elle est également proportionnelle à $\Delta\epsilon$. L'électrolyte subit une contrainte de traction au début du frittage, ce qui est logique puisqu'il fritte seul sur l'anode qui ne se densifie pas durant cette partie du cycle thermique. La contrainte maximale en traction est de 0.012 MPa à la température 1170 °C, soit très proche de la température où la densification de SSZ est maximale (voir chapitre I). Cette contrainte de traction est défavorable à la densification de l'électrolyte. Dans la suite du frittage, l'électrolyte va subir un effort de compression lorsque $\Delta\epsilon$ devient négatif, c'est à dire quand la cinétique de densification de l'anode devient supérieure à celle de l'électrolyte. La contrainte moyenne en compression est de 0.034 MPa à 1320°C, ce qui correspond, là aussi, à la température où la vitesse de densification de NiO/8YSZ est maximale. La contrainte moyenne dans l'électrolyte tend vers zéro en fin de frittage par relaxation des contraintes et par la formation de la courbure finale.

Les contraintes moyennes calculées sont relativement faibles et sont un ordre de grandeur en dessous de celles calculées par Cai et al (Cai, 1997, 1) sur des multicouches symétriques $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zr}_2\text{O}_3$. Pour pouvoir comparer les contraintes développées dans le bicouche SSZ/NiO-8YSZ avec celles données par Cai et al, le calcul des contraintes a été reconduit dans le cas d'un multicouche SSZ/NiO-8YSZ symétrique. L'échantillon multicouche symétrique considéré pour le calcul est présenté en Figure III-13.

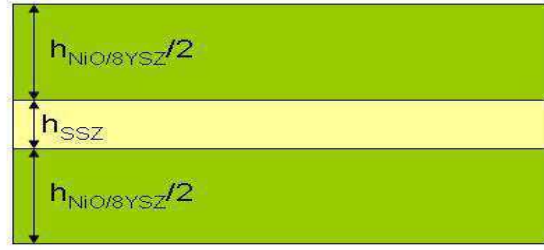


Figure III-13 : Multicouche symétrique SSZ/NiO-8YSZ.

Les contraintes se développant dans chaque couche sont données par (Caï 1997), (Sauveplane, 2007) :

$$\sigma_{SSZ} = \frac{1}{1 + mn} \eta_{SSZ} \Delta \dot{\epsilon} \quad \text{Équation III-10}$$

et

$$\sigma_{NiO/8YSZ} = -\frac{mn}{1 + mn} \eta_{NiO/8YSZ} \Delta \dot{\epsilon} \quad \text{Équation III-11}$$

Les contraintes calculées à partir des équations III-10 et III-11 sont présentées en Figure III-14. Dans la configuration symétrique, les contraintes développées dans l'électrolyte sont 6 à 7 fois supérieures à celles calculées dans le bicouche asymétrique. Ceci s'explique par la courbure développée dans le cas du bicouche asymétrique qui permet de relaxer les contraintes. L'équilibre du système veut que l'anode soit en compression quand l'électrolyte est en traction, ce qui est bien le cas. Le rapport moyen des contraintes est égal à 14.6 ce qui correspond au rapport des épaisseurs (300/20=15). On retrouve l'ordre de grandeur des contraintes calculées par Caï et al (Caï, 1997, 1).

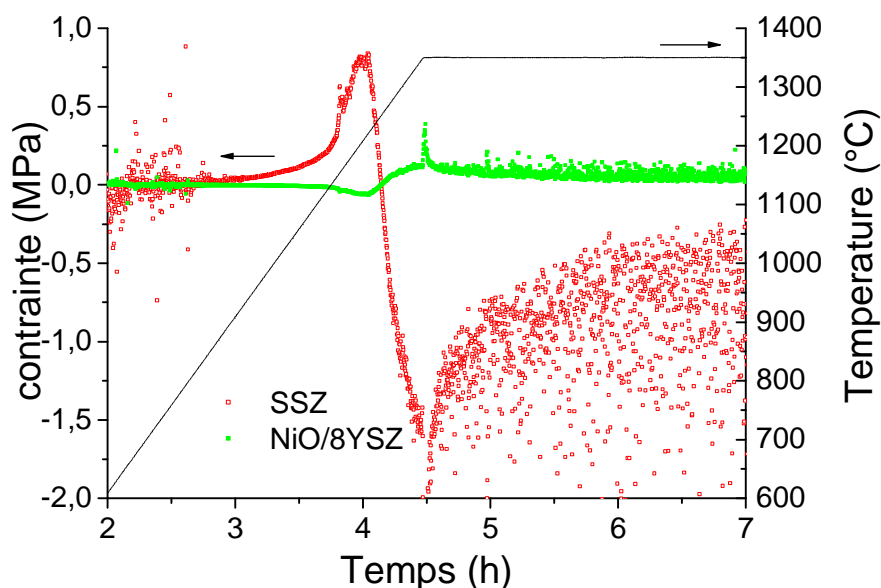


Figure III-14 : Contrainte bi axiale visqueuse dans l'électrolyte et dans l'anode pendant le cofrittage d'un multicouche symétrique SSZ/NiO-8YSZ. 1350°C-3h, 5°C/min.

III.5 Observations in-situ du cofrittage anode-électrolyte

III.5.1 Protocole expérimental

Le cofrittage d'une demi cellule a été observé in-situ à l'aide d'un dilatomètre optique Tom-AC, développé par le Fraunhofer Institut de Würzburg (Allemagne), avec lequel un film du cofrittage a été réalisé. Un même essai a aussi été effectué dans un four tubulaire où des photos ont été prises tous les 50°C et toutes les heures pendant le palier. Les échantillons cofrittés sont des rectangles de 4cm × 1cm, disposés avec « électrolyte face contre support ».

Les essais menés dans le dilatomètre optique ont été réalisés sous argon. Les éléments chauffants étant en molybdène, le dilatomètre ne peut pas fonctionner sous atmosphère oxydante. L'inconvénient du système est que les éléments chauffants en molybdène imposent une pression partielle en oxygène très faible ($<10^{-12}$ atm) qui conduit à une réduction de l'oxyde du nickel du composite NiO/8YSZ.

Cela modifie les caractéristiques physico-chimiques du matériau et notamment sa viscosité. L'allure de la courbure présentée en Figure III-1 n'a pas été observée lors du cofrittage (1350°C-3h, 5°C/min). Une courbure côté électrolyte a été observée, mais le changement de sens de la courbure n'a pas eu lieu, du fait de la faible viscosité de Ni/8YSZ par rapport à

NiO/8YSZ. Afin de simuler cet effet de réduction dû au molybdène, l'étude présentée en III-2 a été reconduite sous atmosphère Ar-2% H_2 . C'est-à-dire que tous les paramètres nécessaires au modèle ont été mesurés sous atmosphère réductrice en dilatométrie conventionnelle. L'allure de la courbure du cofrittage dans le dilatomètre optique (sans inversion de courbure) a alors été correctement prédite par le modèle. Ces résultats, inutiles pour la suite, mais utiles à nos yeux pour la compréhension ne seront pas présentés ici. Afin de limiter la réduction du NiO en Ni dans le dilatomètre optique, le cofrittage a été conduit avec une rampe plus rapide de 20°C/min. Les deux courbures modélisées sous air en III-4 ont alors pu être observées dans le dilatomètre optique.

Pour apporter plus de pertinence à l'étude et surtout pour vérifier le modèle, le cofrittage a aussi été observé dans un four tubulaire, sous air, avec une caméra thermique en suivant le cycle de cofrittage défini (1350°C-3h, 5°C/min). Or, les clichés sont de très mauvaise qualité et pour plus de clarté les photos obtenues en dilatométrie optique et avec le four tubulaire seront présentées côte à côte.

III.5.2 Observation in-situ du cofrittage et interprétations

La Figure III-15 montre la demi-cellule dans le dilatomètre optique et dans le four tubulaire. L'échantillon est placé « électrolyte face contre sol » dans les deux cas.

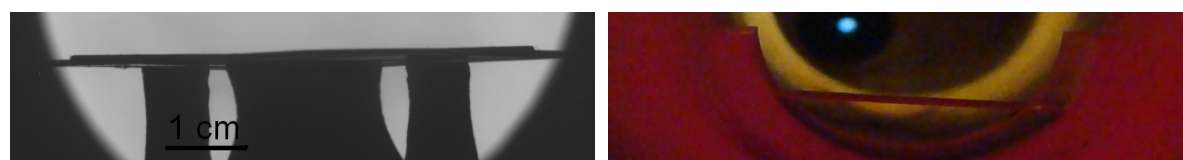


Figure III-15 : Demi-cellule sur son support en alumine dans le dilatomètre optique (droite) et dans le four tubulaire (gauche) à température ambiante

- Entre 1050 et 1200°C, on observe le développement d'une courbure concave côté électrolyte sans retrait planaire. Les courbures valent 0.005 ($R=6.6\text{cm}$) pour l'échantillon frittée dans le dilatomètre optique et 0.008 ($R=4\text{cm}$) celui fritté sous air. On assiste à une densification limitée de l'électrolyte sur une anode 15 fois plus épaisse que lui et qui ne densifie pas. Tout se passe comme si on avait un frittage contraint de l'électrolyte sur un substrat plastiquement déformable (Figure III-16).

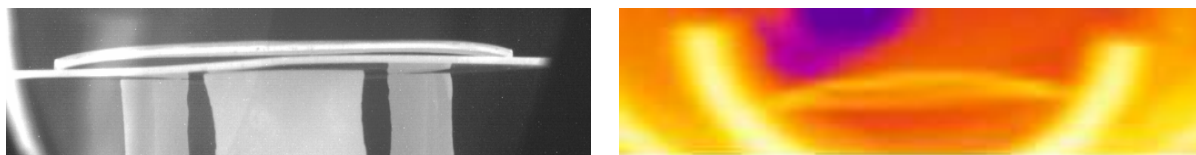


Figure III-16 : demi-cellule à 1150°C, courbure concave côté électrolyte

- Entre 1200°C et la première heure du palier à 1350°C, l'échantillon redevient plat et on observe un retrait planaire global de l'échantillon. Durant cette période, $\Delta\epsilon$ change de signe, ce qui signifie une inversion de la vitesse de courbure, puis du sens de la courbure. L'échantillon redevient plan. L'anode se densifie et n'a aucun mal à imposer sa déformation à l'électrolyte du fait de son épaisseur. On assiste au retrait global planaire de l'échantillon (Figure III-17).

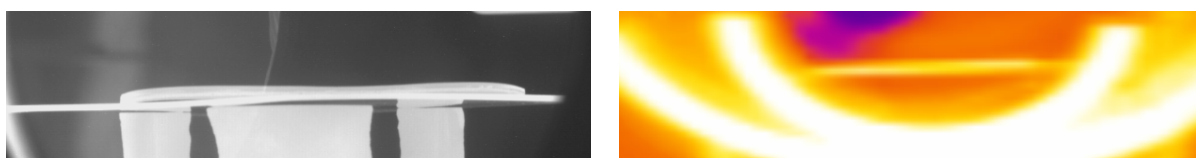


Figure III-17 : Demi-cellule à 1350°C+1h, retrait planaire global et raplanissement de l'échantillon

- Durant la dernière partie du palier en température à 1350°C, on observe une courbure concave côté anode, bien plus marquée dans le cas du frittage sous argon ($k = 0.009$, $R = 3.4\text{cm}$) que pour le frittage sous air ($k = 0.005$, $R = 6.5\text{ cm}$). Dans cette dernière partie du frittage, la densification de l'électrolyte est terminée mais ce dernier garde un comportement viscoplastique. L'anode déforme alors la demi-cellule en finissant sa densification (Figure III-18).

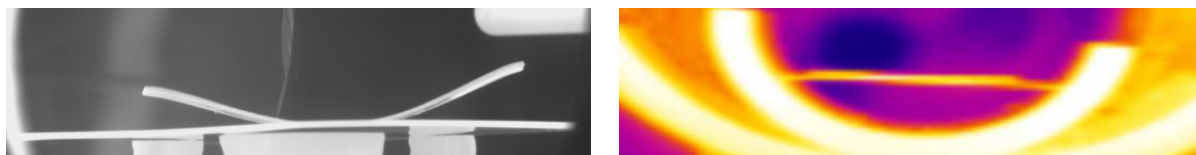


Figure III-18 : Demi-cellule à 1350°C+3h, courbure concave côté anode

La séquence de courbure observée correspond qualitativement à ce qui a été prédit par le modèle. Malgré la qualité des photos réalisées dans le four tubulaire, on remarque de grandes différences, dans l'amplitude des courbures, entre un cofrittage sous air et sous argon dans le dilatomètre optique. Il semblerait que cela vienne de la rampe de 20°C min, le frittage du

composite NiO/YSZ est vraisemblablement favorisé au détriment de celui de l'électrolyte. Quoi qu'il en soit, les deux courbures sont observées (positive et négative) dans les deux cas aux mêmes températures. On a un accord qualitatif expérience/modélisation relativement bon dans les deux cas.

III.5.3 Bilan du cofrittage anode/électrolyte

Cette étude de modélisation du cofrittage d'une demi-cellule anode-support/électrolyte a permis de comprendre quels sont les paramètres les plus influents sur les déformations occasionnées lors du cofrittage. Il a pu être établi que la courbure est due à la différence de vitesse de déformation entre les couches, et non à la différence de déformation comme on l'imaginait. Il n'est donc pas possible de diminuer l'effet de courbure en jouant sur les densités initiales pour augmenter ou diminuer le retrait. La seule option est de jouer sur la surface spécifique des poudres utilisées pour faire coïncider les cinétiques de densification des couches. Or, un grossissement de la taille des particules de SSZ nuirait à sa densification. De même une diminution de la taille des particules de 8YSZ dans le composite NiO/8YSZ changerait les propriétés de coulage de la bande et pourrait nuire à la percolation des particules de NiO par un effet d'enrobage par les particules de 8YSZ. Cette option n'a donc pas été envisagée.

Un autre résultat remarquable est que l'électrolyte, bien que 15 fois plus fin que l'anode est capable de courber la demi-cellule mais ne peut pas imposer son retrait. L'anode en revanche est responsable du retrait global de l'échantillon.

Comme évoqué dans le chapitre II, il a été envisagé d'aider la densification de l'électrolyte en augmentant le retrait de l'anode, mais, faute de résultats, cette voie a été abandonnée. Et quand bien même l'anode aurait un retrait plus grand, puisque l'électrolyte est contraint dans sa densification au début du frittage, l'augmentation du retrait de l'anode, dont le frittage est postérieur de 200°C à celui de l'électrolyte, a vraisemblablement très peu d'incidence sur le frittage de l'électrolyte.

III.6 Frittage d'un prototype de cellule complète

III.6.1 Courbure

Un premier essai de cofrittage d'une cellule complète a été réalisé. La Figure III-19 en est l'illustration. Dans ce prototype, les électrodes n'ont fait l'objet d'aucune optimisation, seules

les épaisseurs de chaque couche ont été respectées. Le principal but de ce prototype était de voir s'il est possible mécaniquement de cofritter l'ensemble des quatre couches $\text{Nd}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}/\text{SSZ}/\text{NiO-8YSZ}$. Comme on peut le voir sur la Figure III-19, l'ajout de la cathode (matériau de couleur noire) accentue la courbure de la cellule lors du cofrittage. Pour un diamètre de 24mm, la flèche est de quasiment 1cm, contre 4mm dans le cas d'une demi-cellule de mêmes dimensions. Heureusement, le frittage sous une plaque d'alumine de 5g permet de limiter fortement la courbure (Figure III-19). Pour ces essais, la poudre de Nd_2NiO_4 calcinée à 1000°C pendant une heure a été utilisée.

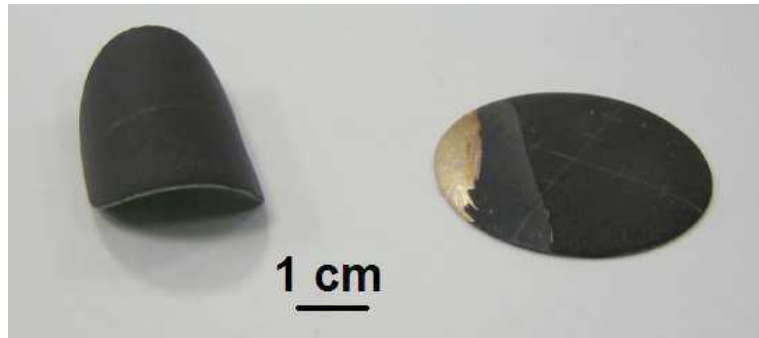


Figure III-19 : Photographie de cellule complète cofritée 1350°C-3H, 5°C/min avec et sans charge.

Sans se relancer dans une modélisation de la courbure induite par le cofrittage d'un tricouche ou d'un quadricouche, il a été possible d'expliquer qualitativement pourquoi la courbure était plus marquée. Feng et al (Feng, 1983) ont publié une formule générale donnant la courbure d'un assemblage d'un nombre entier n de matériaux soumis à une variation de température, dans le domaine élastique :

$$\frac{1}{r} = \frac{6 \sum_i E_i h_i (2 \sum_{j<i} h_j + h_i) \sum_k E_k h_k \left[\sum_{l<i} (\alpha_{l+1} - \alpha_l) - \sum_{l<k} (\alpha_{l+1} - \alpha_l) \right] \Delta T}{\sum_i E_i h_i \left[\sum_j E_j h_j^3 + 3 \left(2 \sum_{j<i} h_j + h_i \right) \sum_k E_k h_k \left(h_i - h_k + 2 \sum_{l<i} h_l - 2 \sum_{l<k} h_l \right) \right]} \quad \text{Équation III-12}$$

En considérant notre assemblage, la formule a été écrite pour le cas n=3. Le CGO a volontairement été éliminé par souci de simplification. Nous verrons par la suite que les couches internes (CGO et SSZ) jouent un rôle secondaire dans la formule, ce qui valide cette simplification. La formule de la courbure d'un tricouche soumis à une variation de température est donnée en équation III-13.

$$\frac{1}{r} = \frac{6[E_1 h_1 E_2 h_2 (h_1 + h_2)(\alpha_2 - \alpha_1) + E_1 h_1 E_3 h_3 (h_1 + 2h_2 + h_3)(\alpha_3 - \alpha_1) + E_2 h_2 E_3 h_3 (h_1 + h_3)(\alpha_3 - \alpha_2)]\Delta T}{3E_1 h_1 E_2 h_2 (h_1 + h_2)^2 + 3E_2 h_2 E_3 h_3 (h_2 + h_3)^2 + 3E_1 h_1 E_3 h_3 [h_1 (h_1 + h_2 + h_3) + (2h_1 + 2h_2 + h_3)(h_1 + h_2 + h_3)]}$$

Équation III-13

Il a été vu précédemment, lors de la modélisation du cofrittage d'un bicouche, que la vitesse de courbure normalisée était proportionnelle à la différence de vitesse de déformation entre les deux matériaux $\Delta\dot{\epsilon}$ (Figure III-10). L'idée est donc d'approximer cette différence de vitesse de déformation dans le cas d'un tricouche pour en déduire l'allure de la vitesse de courbure et de la courbure, lors du cofrittage du tricouche.

Pour cela, l'équation III-13, donnant la courbure d'un tricouche soumis à une variation de température dans le domaine élastique, doit être grandement simplifiée. Les simplifications extrêmes suivantes sont appliquées à l'équation III-13:

$$E_1 = E_2 = E_3$$

et

$$h_1 = h_2 = h_3.$$

On peut alors écrire la courbure normalisée k comme proportionnelle à la différence de dilatation thermique des couches externes :

$$k \propto (\alpha_3 - \alpha_1)\Delta T \quad \text{Équation III-14}$$

Par analogie élasticité-viscoplasticité, on peut maintenant écrire la vitesse de courbure normalisée, due au cofrittage d'un tricouche, comme proportionnelle à la différence de vitesse de déformation des couches externes, d'où le rôle secondaire des couches internes évoqué précédemment :

$$\dot{k} \propto (\dot{\epsilon}_3 - \dot{\epsilon}_1) \quad \text{Équation III-15}$$

Dans le cas du cofrittage d'une cellule complète, on peut donc approximer la vitesse de courbure de la cellule complète comme proportionnelle à la différence de vitesse de déformation entre les couches de NiO-8YSZ et de Nd₂NiO₄. Soit :

$$\dot{k} \propto (\dot{\epsilon}_{\text{NiO-8YSZ}} - \dot{\epsilon}_{\text{Nd}_2\text{NiO}_4}) \quad \text{Équation III-16}$$

En Figure III-20, la différence de vitesse de déformation $\Delta\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{\text{NiO-8YSZ}} - \dot{\epsilon}_{\text{Nd}_2\text{NiO}_4}$, donnant une approximation de l'allure de la vitesse de courbure, et son intégrale par rapport au temps, donnant une approximation de l'allure de la courbure, sont représentées.

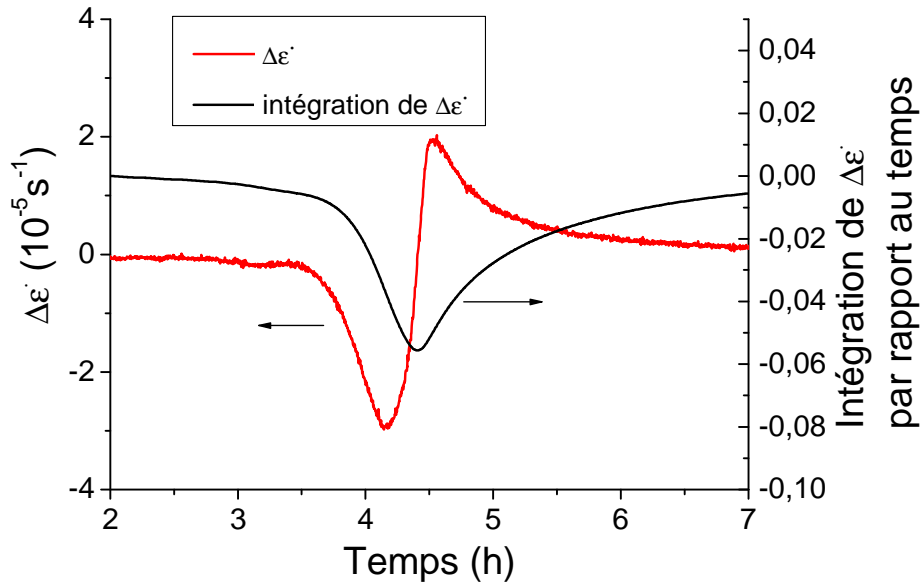


Figure III-20 : Différence de vitesse de déformation entre les couches externes de la demi-cellule

$$\Delta \dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{NiO-8YSZ} - \dot{\epsilon}_{Nd_2NiO_4} \text{ et son intégrale par rapport au temps } \int_t \Delta \dot{\epsilon}.$$

Dans ce cas, $\Delta \dot{\epsilon}$ est d'abord négatif puis positif et son intégrale est négative tout au long du cofrittage. On peut en déduire que, d'après la courbe représentant $\int_t \Delta \dot{\epsilon}$, une courbure se développe côté anode, atteint un extremum et diminue, sans changer de sens. En faisant abstraction de la viscosité des matériaux, et compte tenu de l'épaisseur de l'anode, l'amplitude de la courbure du côté de l'anode est vraisemblablement bien plus grande que celle présentée en Figure III-20. De plus, le matériau de cathode, qui fritte en dernier, joue certainement un frein au développement de la courbure positive observée lors du cofrittage de la demi-cellule. La courbure positive, inverse à celle présentée dans le cas d'une demi-cellule, n'est peut-être pas possible ou limitée car gênée par la présence de la cathode. La courbure négative côté anode est alors accentuée. Dans tous les cas, ces simplifications apportent quelques éclaircissements quant à l'allure finale de la courbure de la demie-cellule présentée en Figure III-19.

III.6.2 Frittage avec une charge

Comme pour les demi-cellules, les cellules complètes doivent être frittées sous charge pour limiter les effets de courbure et essayer d'avoir une cellule la plus plane possible. Les profils de courbure de la demi-cellule et de la cellule complète frittées avec une charge de 5g sont présentés en Figure III-21.

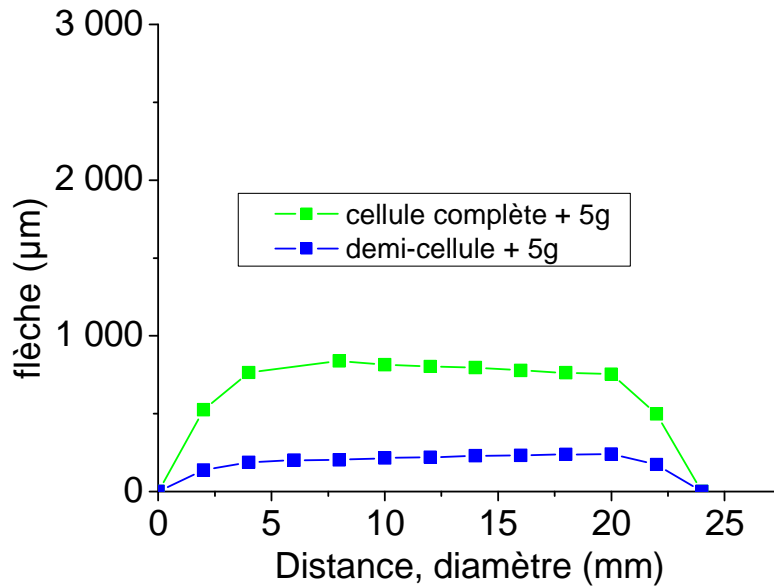


Figure III-21 : Profils de courbure de la demi-cellule et de la cellule complète frittées avec charge (plaque d'alumine de 5g).

Dans les deux cas, les profils ont une forme d'« assiette ». En effet, la charge agit en exerçant un moment de flexion antagoniste à la courbure, l'effort exercé est maximal au centre et diminue vers l'extérieur jusqu'à être insuffisant pour empêcher la courbure de se développer, d'où l'allure de profil observé. Une flèche maximale de l'ordre de 800 µm est observée sur la cellule complète contre 220 µm pour la demi-cellule, pour un diamètre de 24 mm.

Un brevet (US Patent 7.455.700) qui permet de juger la capacité d'une cellule SOFC à être utilisée en fonction de sa forme a été déposé. La déflexion spécifique maximale acceptable est donnée par la formule :

$$D_s = \frac{d - e}{D} \quad \text{Équation III-17}$$

où d , e et D sont respectivement la déflexion totale, l'épaisseur et le diamètre de la cellule. Si la valeur de D_s est inférieure à la valeur limite de 0.02mm/cm ou 20µm/cm, alors la cellule est considérée comme adéquate pour une application SOFC planaire.

Dans notre cas, nous mesurons un D_s de 33 µm/cm pour la cellule complète et de 8.3 µm/cm pour la demi-cellule. La cellule complète présente une déflexion spécifique supérieure de 50% à la valeur limite alors que la demi-cellule reste sous la valeur limite. Cela dit, il reste une marge de progression importante pour aplanir la cellule complète, comme l'usage d'une

charge plus élevée. En outre, le cofrittage d'une cellule plus grande permettrait de gagner encore plus en planéité puisque seuls les bords de la cellule se redressent. Une cellule complètement plane de 40mm de diamètre, incluant les composants optimisés électrochimiquement, a pu être réalisée. Elle sera présentée en fin de chapitre V.

III.6.3 Microstructure

La cellule frittée sous charge a ensuite été cassée afin d'effectuer une fractographie au MEB, la fractographie est présentée en Figure III-22.

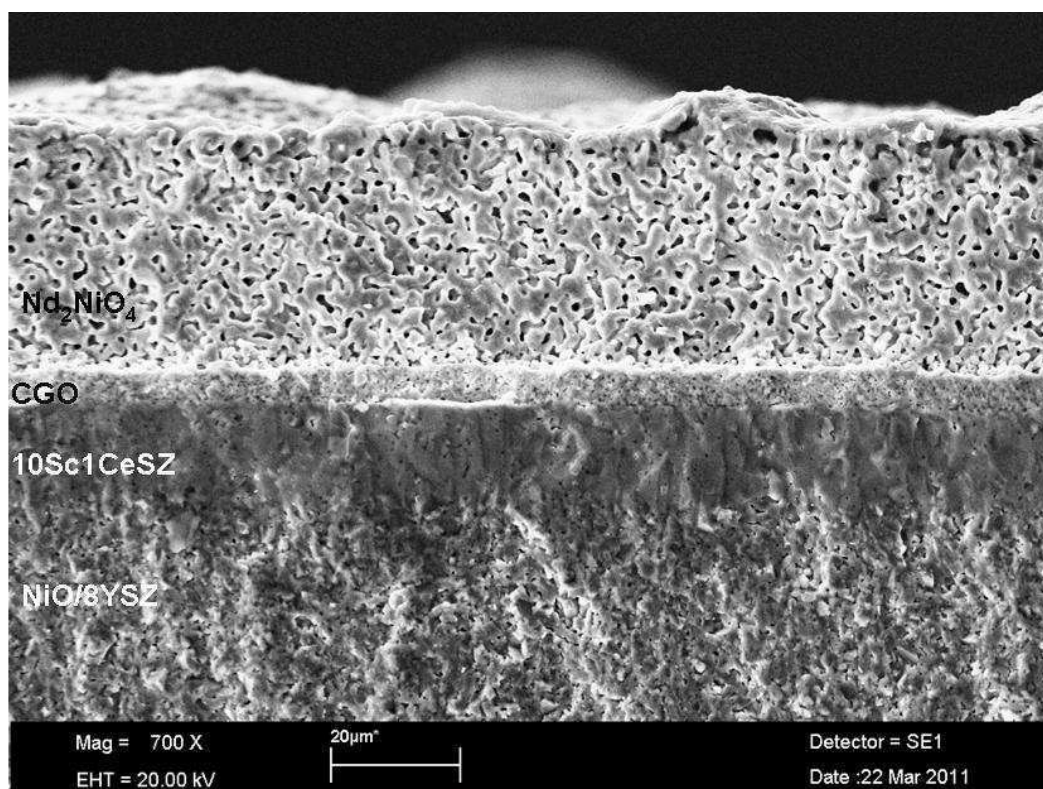


Figure III-22 : Fractographie de la cellule complète cofrittée sous charge (5g). 1350°C-3h.

La micrographie présentée en Figure III-22 est très encourageante. Il n'a pas été observé de fissure et de délamination sur toute la tranche analysée. Les interfaces sont saines et ne présentent pas de défaut. L'interface la plus fragile semble être l'interface SSZ/CGO, où on observe une fracture en « marche d'escalier ». L'électrolyte présente une densité satisfaisante assurant son étanchéité. Ce prototype permet de montrer la faisabilité mécanique du projet de cofrittage.

Le principal problème est finalement la porosité finale dans la cathode qui reste, à vu d'œil insuffisante, pour une cathode ; on l'estime ici entre 10 et 20 %. De plus, le frittage à 1350°C a provoqué un grossissement de la taille des particules de 500 nm initialement (poudre

Nd_2NiO_4 calcinée à 1000°C -1h) à environ $3\text{ }\mu\text{m}$. La microstructure est alors beaucoup plus grossière que celle de l'anode (non réduite ici). La surface réactionnelle, inversement proportionnelle au diamètre des particules, est alors réduite d'un facteur 6. Le problème aurait été bien pire dans le cas d'un matériau composite où les sites réactionnels sont les lignes triples. Un matériau conducteur mixte comme le Nd_2NiO_4 semble donc plus approprié pour une opération de cofrittage.

III.7 Conclusion

Pour conclure, on peut retenir que les différences de vitesse de déformation entre les couches, et non les différences de retrait, sont à l'origine des courbures observées lors du cofrittage. Sans chargement, le cofrittage de deux ou plusieurs matériaux conduira nécessairement à une courbure de l'ensemble. La seule option possible serait de jouer sur les surfaces spécifiques des poudres utilisées afin de diminuer les écarts de vitesse de déformation entre les couches. L'application de cette solution implique obligatoirement le sacrifice d'un ou plusieurs matériaux (diminution du frittage de l'électrolyte, diminution de la porosité finale dans la cathode, mauvaise percolation du nickel...). Cette solution n'a donc pas été retenue. Seul un frittage sous charge permet d'assurer une planéité acceptable de la cellule. Le point positif de cette cellule cofrittée est la qualité des interfaces, tout à fait saines, malgré une moins bonne relaxation des contraintes du fait du blocage de la courbure (cf III-4-2). Il reste toutefois à optimiser la microstructure des matériaux d'électrodes, et surtout de la cathode, afin de tirer, de la cellule cofrittée, les meilleures performances. Comme il a été évoqué précédemment la cathode présente une microstructure assez grossière, du fait d'un grossissement de la taille des particules ainsi qu'une porosité visiblement insuffisante. Des efforts ont alors été concentrés sur l'optimisation de la microstructure de la cathode. Des travaux de modélisation par éléments discrets présentés dans le chapitre IV ont permis d'aboutir aux choix d'un taux et d'une taille de porogène à incorporer dans la cathode.

IV. Optimisation microstructurale de la cathode par modélisation discrète

IV.1 Le choix de la modélisation par la méthode des éléments discrets

Le chapitre III a montré la faisabilité mécanique du projet visant à cofritter une cellule complète par cofrittage. Malgré les différences de cinétique de frittage entre les couches, une cellule complète exempte de fissure et avec une planéité relativement correcte a pu être obtenue. La dernière étape consiste à optimiser l'architecture microstructurale des différents composants afin d'en obtenir les performances électrochimiques les plus élevées possibles. Le cofrittage d'une cellule complète impose l'usage d'une température élevée (1350°C) pour la densification de l'électrolyte qui est inappropriée pour le frittage de la cathode. Malgré la calcination de la poudre brute, la cathode présente une microstructure trop dense après cofrittage comme montré en Figure III-22. La solution adoptée pour augmenter la porosité est l'incorporation de porogènes dans la cathode. De nombreuses études sur le développement d'électrodes SOFC ont utilisé des porogènes pour augmenter la porosité de cathodes comme d'anodes. Sanson et al (Sanson, 2008) ont utilisé de la farine de pomme de terre, de la farine de riz, du noir de carbone et du graphite comme porogènes dans une anode support. Ils en ont conclu que le noir de carbone et la farine de riz étaient les plus appropriés du fait de leurs petites tailles (5-10 μm) et de la microstructure homogène qu'ils procurent. Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'usage du graphite est inapproprié dans une électrode parce que sa morphologie en plaquettes crée des pores de même forme s'orientant perpendiculairement au flux de gaz (Sanson, 2008), (Skovgaard, 2012). D'autres auteurs préconisent l'usage de microbilles de PMMA. Mingyi et al ont étudié l'influence de l'addition de farine de riz et de microbilles de PMMA sur la porosité et la conductivité électrique de cermet Ni/8YSZ (mesures 4 points), ils en ont conclu que les billes de PMMA étaient les plus appropriées puisqu'à porosité donnée ces porogènes offraient la plus grande conductivité électrique au matériau d'anode (Mingyi, 2010). Ruiz-Morales et al ont augmenté la puissance d'une pile SOFC de 40% en optimisant une cathode LSM-YSZ à l'aide de microbilles de PMMA (Ruiz-Morales, 2006). L'usage de porogènes est courant pour les anodes Ni-8YSZ ou des cathodes de type LSM-YSZ, mais il l'est beaucoup moins dans le cas des MIEC comme le Nd_2NiO_4 .

où, jusqu'à présent, aucune étude sur l'influence des porogènes sur un MIEC n'ayant été publiée dans la littérature, d'où l'originalité du travail présenté ici.

Dans notre cas, l'usage de porogènes est nécessaire et la question du choix de la taille de porogène et de la proportion de porogènes à utiliser se pose. Une partie de ce travail de thèse a donc été consacrée à l'optimisation d'une microstructure de cathode frittée à haute température avec des porogènes. Compte tenu de l'expérience du laboratoire SiMaP en modélisation par la méthode des éléments discrets, notamment dans le domaine des électrodes de SOFC, cette méthode s'est imposée naturellement dans le développement et l'optimisation de la microstructure de la cathode en vue d'améliorer ses performances électrochimiques (Liu, 2001), (Schneider, 2006).

Dans une cathode SOFC, trois phénomènes électrochimiques sont présents :

- diffusion du gaz dans le réseau poreux
- adsorption–désorption des molécules d'oxygène à la surface des sites réactionnels, soit sur toute la surface libre de la cathode pour un conducteur mixte
- Transfert des anions O^{2-} et des électrons dans le réseau de particules

Les trois phénomènes sont représentés en Figure IV-1.

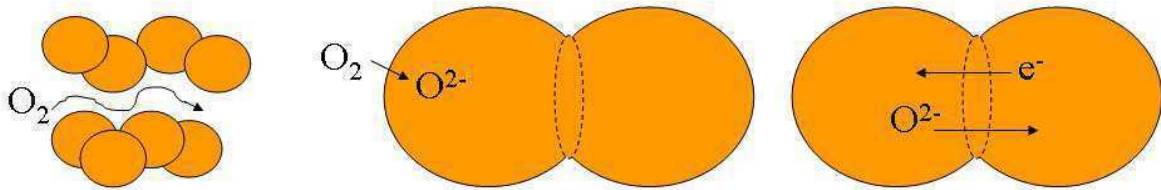


Figure IV-1: Schémas simplifiés des phénomènes électrochimiques présents dans une cathode MIEC de SOFC. De gauche à droite : diffusion du gaz, adsorption–désorption, conduction ionique et électronique.

Le bon déroulement de la réaction de réduction de l'oxygène est directement tributaire de la microstructure. Une microstructure plutôt dense favorisera le transfert des charges (O^{2-} et e^-) par une augmentation de la conductivité mais limitera grandement la réaction adsorption–désorption des molécules d'oxygène du fait d'une diminution de la surface libre exposée au gaz, et inversement. L'ajout de porogènes apporte un degré de liberté supplémentaire à l'optimisation de la cathode, puisqu'à porosité équivalente, on peut avoir une microstructure avec des pores de tailles différentes, favorisant l'un ou l'autre des phénomènes évoqués

(conduction des charges ou adsorption-désorption des molécules d'O₂). La modélisation par la méthode des éléments discrets a permis de modéliser différents types de microstructures avec différentes tailles de porogènes. Ces microstructures ont ensuite été caractérisées en termes de surface libre et de conductivité. Le phénomène de diffusion de gaz a été volontairement écarté de l'étude. En effet, Deseure et al (Deseure, 2005) ont décrit tous les phénomènes électrochimiques se produisant à l'intérieur d'une cathode par modélisation analytique. Dans leur modélisation, la microstructure est caractérisée par deux paramètres : la porosité et la taille de grains. Selon eux, la diffusion de gaz est un phénomène négligeable dans le cas d'une cathode d'une épaisseur de l'ordre de 50µm (épaisseur typique pour une cathode), avec une porosité classique de l'ordre de 30% (porosité visée) et en condition de fonctionnement standard. Dans l'approche de Deseure et al, la microstructure des électrodes est prise en compte par des paramètres comme la porosité, la densité de lignes triples, ou la taille de grains dont l'estimation est parfois délicate. L'intérêt de la modélisation par la méthode des éléments discrets (DEM) est de fournir des microstructures numériques, à partir desquelles des valeurs réalistes de ces paramètres peuvent être obtenues. De plus, une grande variété de microstructures peut être générée en changeant la composition dans le cas d'une électrode composite, le degré de frittage ou encore en y incorporant des porogènes. Conscient de ce problème, les mêmes auteurs (Deseure et al) ont d'ailleurs récemment ajusté leurs modélisations électrochimiques à partir de données issues de microstructures générées par DEM. Selon eux, ces microstructures sont particulièrement réalistes, notamment au niveau des différents contacts entre particules, qui sont obtenus en respectant des lois d'équilibre des forces durant l'étape de frittage numérique (Deseure, 2007). Ils ont finalement pu reproduire des comportements électrochimiques pertinents à partir de ces microstructures numériques (Deseure, 2007).

Expérimentalement, une étude sur l'influence des porogènes sur la microstructure et les propriétés électrochimiques est très fastidieuse et conduit à une multiplication des échantillons. Des échantillons de Nd₂NiO₄ frittés avec porogènes ont été réalisés (Figure II-14) mais leurs caractérisations en termes de surface libre et de conductivité sont délicates. En revanche, la DEM permet d'obtenir directement des paramètres essentiels comme la surface libre, la longueur de lignes triples ou encore le nombre de contacts moyen entre particules. La conductivité électrique a elle aussi pu être étudiée à partir des microstructures DEM. Cette modélisation est intégrée dans le cas concret d'un processus d'optimisation de cathode. Les

résultats de ces modélisations seront ensuite appliqués pour guider l'optimisation expérimentale électrochimique (chapitre V).

IV.2 Présentation de la méthode des éléments discrets

IV.2.1 Généralités et état de l'art de la DEM

Le code de simulation discret dp3D utilisé dans ce travail a été développé par C. Martin dans le groupe GPM2 de SiMaP pour étudier des problématiques de métallurgie des poudres. Il permet de modéliser le comportement d'un petit volume de poudre contenant plusieurs milliers à plusieurs centaines de milliers de particules sphériques. Contrairement à la modélisation par la méthode des éléments finis qui permet de modéliser une pièce en entier par discrétisation du domaine d'étude, la DEM permet de décrire le comportement d'un assemblage de particules en prenant en compte chacune d'elles de façon distincte. Les interactions entre les particules sont traitées de façon indépendante et sont régies par des lois d'équilibre des forces. La principale limite de ces modélisations DEM du frittage est la densité maximale de l'empilement considéré : 85%. Au-delà de cette densité, on ne peut plus considérer les contacts comme indépendants. Par conséquent, cette modélisation trouve parfaitement sa place dans l'étude des électrodes de SOFC, dont la densité est proche de 70%. La modélisation par la méthode des éléments discrets est également limitée par le nombre de particules utilisées. En effet, le temps de calcul augmente avec le nombre de particules. Les temps de calcul sont toutefois raisonnables pour un nombre de particules de l'ordre de la dizaine de milliers (une dizaine de minutes). De manière à avoir un ordre de grandeur du volume modélisé ; un assemblage de 10000 particules de $0.5\mu\text{m}$ de diamètre occupe un volume équivalent à un cube de $10\mu\text{m}$ de côté. Le code dp3D a été initialement développé pour décrire la compaction à froid de poudres métalliques (Martin 2003 et 2004) et céramiques (Martin, 2006). La méthode DEM a pu aussi être utilisée pour modéliser les phénomènes de diffusion de matière entre les particules lors du frittage de poudre métallique (Martin, Schneider, 2006). Dans l'étude présentée ici, la DEM permet surtout de générer des microstructures réalistes d'électrodes de SOFC en prenant en compte le processus de frittage. Dans cet esprit, Liu et al ont généré des microstructures de cathode LSM-YSZ et d'anode Ni-YSZ. La réduction du NiO en Ni et l'incorporation de porogènes ont pu être traitées dans la modélisation. Ils ont observé que l'ajout de porogènes réduisait la surface libre de l'électrode mais augmentait la longueur des lignes triples, ce qui est au final bénéfique pour l'électrode (Liu, 2011). Schneider et al ont modélisé les performances électrochimiques d'une anode de

SOFC. Ils ont étudié l'influence de la composition, de l'épaisseur et de la porosité sur la conductivité effective de l'anode (modélisée par un réseau de résistances) et sur la densité de lignes triples. Ils en ont conclu que le maximum de lignes triples était obtenu pour des fractions volumiques de YSZ et de Ni identiques (50%^{vol}) alors que la conductivité maximale était obtenue légèrement au dessus du seuil de percolation de Ni (40%^{vol}) (Schneider, 2006). Plus tard, les mêmes auteurs ont étudié l'influence d'un gradient de composition sur la conductivité effective d'une anode Ni/8YSZ. Ils en ont conclu qu'un gradient de composition ne permettait pas un large gain de conductivité, notamment à cause d'une perte de percolation, du côté ionique comme du côté métallique (Schneider, 2007).

IV.2.2 Conditions aux limites

Le volume restreint de poudre modélisé impose un choix de conditions aux limites adaptées à l'information recherchée. Deux types de conditions aux limites peuvent être employées (Figure IV-2):

- **parois rigides** - Ces conditions permettent de simuler plus précisément le comportement de l'empilement soumis à des effets de bord. Par exemple, ces conditions s'appliquent pour des volumes de poudre situés près des parois (planes, cylindriques ou sphériques) de la matrice ou des poinçons (Figure IV-2).
- **parois périodiques** – Ces conditions consistent à mettre en contact les particules qui sont au bord de la face périodique avec les particules de la face opposée. Ces conditions permettent essentiellement de représenter le matériau granulaire avec un nombre raisonnable de particules. Les effets de bord sont alors négligés (Figure IV-2).

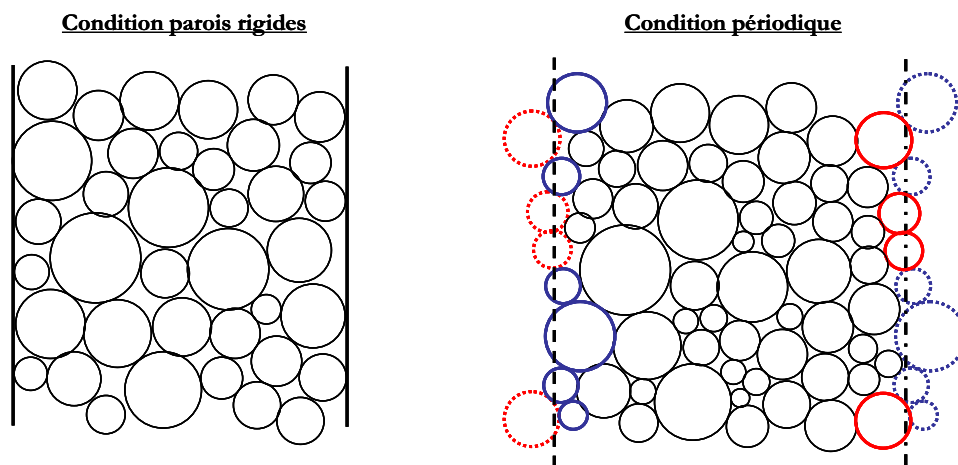


Figure IV-2 : Représentation 2D des conditions aux limites « parois rigides » et « conditions périodiques »

Dans le cas étudié, on cofritte la cathode sur une demi cellule anode/électrolyte. L'ensemble anode/électrolyte fritte bien plus tôt que la cathode (cf chapitre II et III). La cathode se retrouve donc comprimée dans un premier temps puis en frittage contraint lorsqu'elle fritte à son tour sur la demi cellule densifiée. Il semblait alors difficile de modéliser simplement de telles conditions aux limites. En revanche, le retrait libre final de la cathode correspond au retrait planaire de la demi cellule (cf chapitre II). Il a donc semblé pertinent d'utiliser les conditions aux limites périodiques car elles sont les plus proches de la réalité du cofrittage.

IV.2.3 Préparation d'un échantillon numérique

Les échantillons modélisés contiennent tous 4000 particules de diamètre moyen 500 nm. Ce diamètre moyen correspond au diamètre équivalent BET de la poudre de Nd_2NiO_4 calcinée à 1000°C -1h. La préparation d'un empilement numérique initial consiste à placer les particules de manière aléatoire dans la boîte de simulation avec comme seule contrainte l'absence de contact entre particules. On forme ainsi un « gaz » de particules de faible densité initiale : 0.32. Ensuite, ce « gaz » de particules est comprimé de manière hydrostatique pour obtenir un empilement de particules en contact les unes avec les autres. Dans notre cas les échantillons sont compactés jusqu'à une densité de 0.55 (densité jusqu'à laquelle il était possible numériquement de compacter l'empilement dans un temps raisonnable). Le nombre de contacts moyen est de 4,5, c'est-à-dire que chaque particule est en contact avec 4,5 autres particules en moyenne. Le volume modélisé est représenté en Figure IV-3. Ce volume est un cube de 8 μm de côté. Environ 16 particules tiennent le long d'une arête. D'après les travaux de Metcalfe et al qui ont étudié des microstructures générées numériquement d'électrode composite, on peut considérer qu'un échantillon volumique est représentatif du matériau quand la longueur caractéristique du volume considéré (arête dans notre cas) est 14 fois supérieur à l'élément constitutif du matériau (particule) (Metcalfe, 2010). Ils ont obtenu ce résultat en calculant la densité de lignes triples interconnectées de leur électrode pour différents volumes d'électrode. Ils ont observé alors que la densité convergeait vers une valeur à partir d'une taille caractéristique de volume considéré, égale à 14 fois le motif. En s'appuyant sur ces travaux, on peut donc considérer le volume étudié comme représentatif de notre cathode.

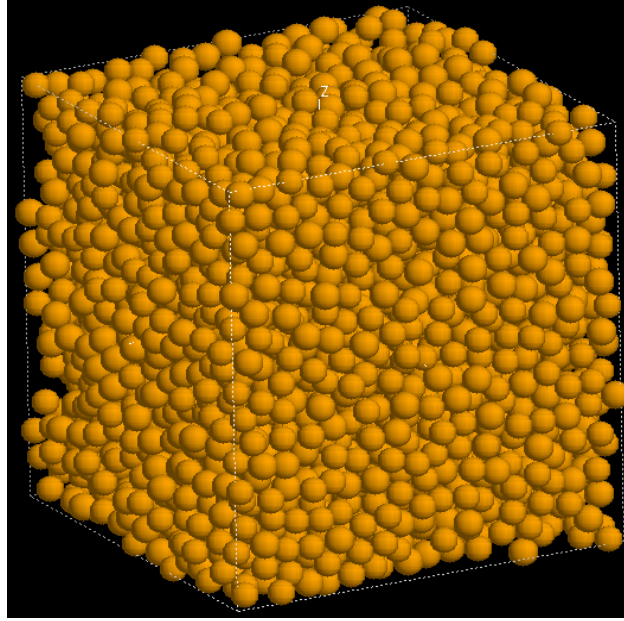


Figure IV-3 : Volume de cathode modélisé, cube de 8 μ m de côté, densité : 0.55.

IV.3 Description du modèle

Les particules sont modélisées comme des sphères qui interagissent les unes avec les autres par des forces de contact. A chaque pas de temps, la somme des forces de contact est calculée pour déterminer l'accélération des particules, leur vitesse et leur position (Martin, Schneider, 2006). (Martin, 2009). Pour la modélisation du frittage, le modèle de Bouvard et Mc Meeking, qui considère que les diffusions aux joints de grains et en surface sont les principaux mécanismes de transport de matière, est utilisé (Bouvard, 1996).

Pour deux particules de rayon R_1 et R_2 , ayant un rayon de contact a_b et une indentation h_b , la force de contact normale est donnée par (Bouvard, 1996) :

$$N_s = \frac{\pi a_b^4}{8\Delta_b} \frac{dh_b}{dt} - \frac{9}{4} \pi R^* \gamma_s \quad \text{Équation IV-1}$$

où R^* est le rayon équivalent : $R^* = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$, γ_s et Δ_b sont l'énergie de surface et le paramètre de diffusion, avec :

$$\Delta_b = \frac{\Omega}{kT} \delta_b D_b \quad \text{Équation IV-2}$$

où, $D_b = D_b^0 \exp(Q_b / RT)$ est le coefficient de diffusion aux joints de grains, δ_b l'épaisseur du joint de grain, Q_b est l'énergie d'activation et Ω le volume atomique. Tous les autres paramètres géométriques sont présentés en Figure IV-4.

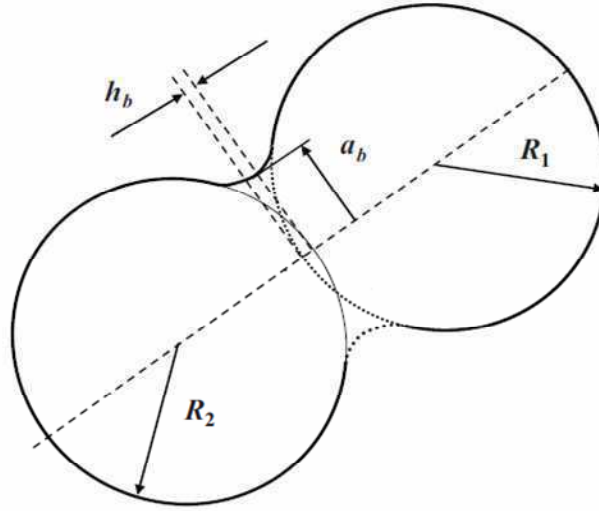


Figure IV-4: Schéma représentant deux particules formant un contact de rayon a_b et d'indentation h_b . (Liu, 2011).

La force normale (équation IV-1) est la somme de deux termes. Le premier terme est la viscosité normale du contact, qui peut être soit attractif ou répulsif selon le signe de la vitesse d'approche entre les deux particules $\frac{dh_b}{dt}$. Ce premier terme augmente rapidement car proportionnel à la taille de contact à la puissance 4. Le second, qui décrit le frittage libre, est attractif uniquement, il est relié à l'énergie de surface et ne dépend pas de la taille de contact. Les simulations sont conduites pour un rapport de coefficient de diffusion aux joints de grains sur le coefficient de diffusion en surface $\frac{\delta_b D_b}{\delta_s D_s}$ égal à 2 (Martin, 2009). La diffusion aux joints de grains apparaît explicitement dans le premier terme de l'équation tandis que la diffusion en surface apparaît implicitement sous forme d'un coefficient dans le second terme. Le mécanisme de diffusion en volume, qui a lieu généralement en fin de densification, n'est pas prise en compte dans le modèle.

De même, on définit une force de contact tangentielle T_s qui s'oppose à la composante tangentielle de la différence de vitesse entre deux particules $\frac{du}{dt}$. T_s est donnée par l'équation:

$$T_s = -\eta \frac{\pi a_b^2 R^{*2}}{2\Delta_b} \frac{du}{dt} \quad \text{Équation IV-3}$$

où η est un paramètre de viscosité sans dimension. L'hypothèse est également faite que les contacts deviennent rapidement assez larges pour empêcher tout mouvement de rotation. La taille du contact a_b entre deux particules croît selon le modèle de Coble (Coble, 1958) :

$$\frac{da_b}{dt} = 2 \frac{R^*}{a_b} \frac{dh_b}{dt} \quad \text{Équation IV-4}$$

Les paramètres de frittage nécessaires aux équations IV-1, IV-2 et IV-3 sont inconnus pour le matériau Nd_2NiO_4 et il n'est donc pas possible de modéliser la cinétique de densification exacte du matériau de cathode. Il est cependant possible d'ajuster les paramètres γ_s et Δ_b de manière à caler le modèle sur une courbe expérimentale *densité vs temps* ou *déformation vs temps* par exemple grâce à l'introduction d'un temps caractéristique τ . En effet, on peut écrire un temps caractéristique de frittage :

$$\tau = \frac{R^4}{\Delta_b \gamma_s} \quad \text{Équation IV-5}$$

où R est le rayon moyen des particules. Ce temps caractéristique est obtenu en posant : $N_s = 0$, dans l'équation IV-2 et en remplaçant les termes qui ont la dimension d'une longueur (R^* , dh_b , a_b) par R . Ce temps caractéristique, proportionnel au rayon moyen de particule à la puissance 4, montre clairement que les particules plus grosses frittent plus lentement que les petites. Dans ce travail, le modèle a été élaboré à partir de celui décrit par Liu et al (Liu, 2011) qui utilisent les paramètres de frittage de l'alumine ($D_b^0 = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\Omega = 8,47 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $Q_b = 475 \text{ kJ.mole}^{-1}$, and $\gamma_s = 1,1 \text{ J.m}^{-2}$) (Wonisch, 2007) (Heinrich, 2007). Le modèle utilisé dans ce travail reprend les paramètres de l'alumine à l'exception de γ_s dont la valeur a été modifiée de manière à se rapprocher de la courbe expérimentale cf IV-4. Le grossissement de grain n'est pas pris en compte dans le modèle.

IV.4 Ajustement du modèle sur une courbe expérimentale

Pour notre étude, la poudre de $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ calcinée à 1000°C -1h a été utilisée comme référence pour la modélisation. Pour simplifier, cette poudre sera notée Nd-1000 par la suite. Seule la partie de la courbe expérimentale correspondant au domaine de densité relative de 0.55 à 0.87 a été modélisée. Cette densité de 0,87 est atteinte en 3h15min. 0,87 est la densité finale du matériau Nd-1000 à la fin du palier à 1350°C . L'ajustement du modèle a consisté à trouver la valeur de γ_s permettant d'atteindre la densité de 0,87, à partir de la densité de 0.55, en 3h15min, pour la température de 1350°C prise en compte dans Δ_b et pour une taille de

particules de 500 nm (cristallites de la poudre Nd-1000). L'expression de τ donnée en équation IV-5 conduit à $\gamma_s = 0,4 \text{ J.m}^{-2}$. La Figure IV-5 rapporte la courbe de densification expérimentale de la poudre Nd-1000 ainsi que la courbe modèle. Comme il est montré sur cette figure, la courbe modèle ne suit pas du tout la cinétique de densification de Nd-1000. Seuls le point initial et le point final sont confondus. En fait, cela n'a guère d'importance puisque le but de la modélisation est de créer des microstructures finales de mêmes densités que celles obtenues expérimentalement. Le chemin suivi pour atteindre la densité recherchée n'est donc pas essentiel. En fait, cette différence de chemin de densification s'explique par un grossissement de la taille des particules, non pris en compte dans le modèle. Ceci sera développé plus en détail par la suite dans ce chapitre.

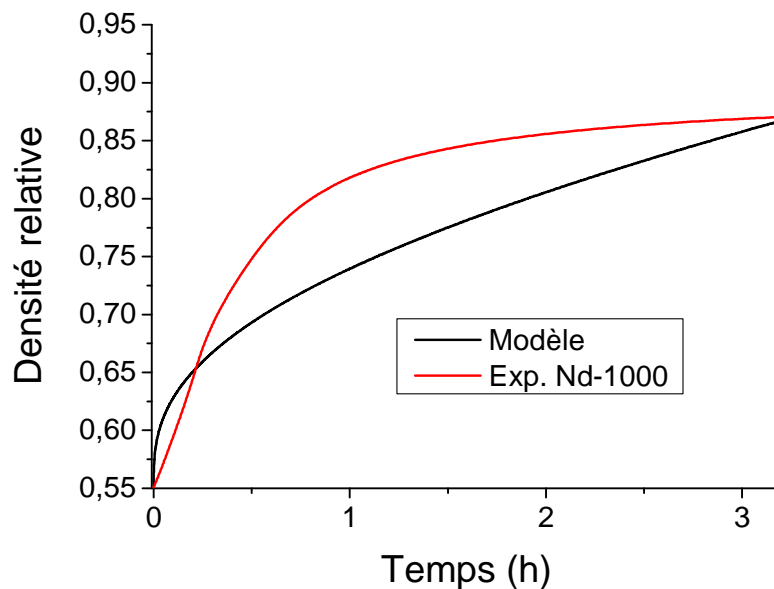


Figure IV-5 : Courbe expérimentale de densification à 1350°C de la poudre Nd-1000 et modèle associé

Le logiciel fournit l'évolution de la densité de surface libre et de la surface de contact de toutes les particules de l'empilement, durant le frittage (Figure IV-6). Il s'agit plus exactement des densités de surface libre et de surface de contact (surface par unité de volume). Dans la suite, par simplification, on ne parlera plus que de surface libre et de surface de contact. Comme le montre cette figure, la surface libre diminue pendant le frittage alors que la surface de contact augmente de manière quasiment équivalente.

Ces deux paramètres sont utiles pour appréhender les performances électrochimiques de la microstructure générée. Le premier, la surface libre, peut directement être relié aux

phénomènes d'adsorption-désorption s'opérant à la surface de la cathode. C'est donc un paramètre à maximiser et la suite du travail s'y consacrera. Le deuxième, la surface de contact, ne permet pas de calculer la conductivité de la cathode même si cette conductivité lui est évidemment liée. En effet, la surface de contact consiste en la somme de tous les contacts quelle que soit leur direction. Il n'est pas pertinent de compter les contacts qui sont parallèles au flux global des charges. Plutôt que d'utiliser ce paramètre, nous avons donc préféré estimer la conductivité de chaque microstructure à l'aide du logiciel GeoDict (www.geodict.com). Ce logiciel a été développé par le Fraunhofer Institut. Il permet d'obtenir une variété intéressante d'informations à partir de microstructures voxélisées (« pixelisation en 3D ») (conductivité, perméabilité, tortuosité, porosité, surface libre...). Les calculs menés par GeoDict sont réalisés par la méthode des volumes finis.

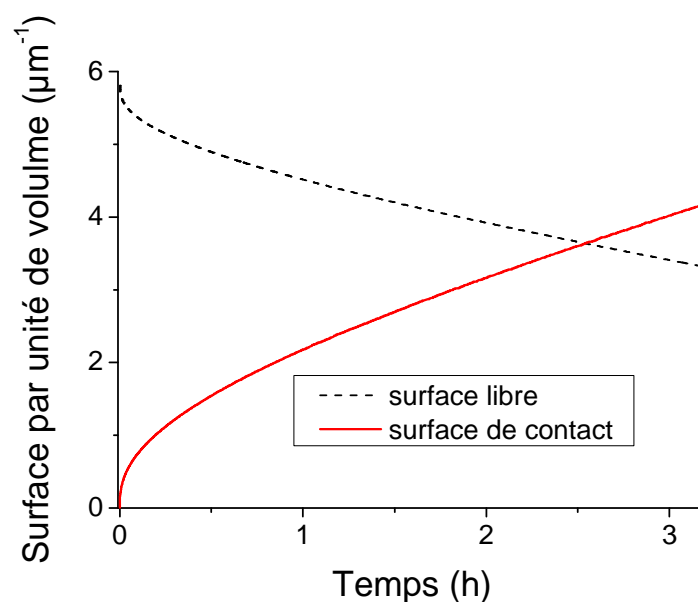


Figure IV-6 : Evolution de la surface libre et de la surface de contact fournie par la modélisation discrète pendant le frittage

IV.5 Modélisation du frittage avec porogènes

Les échantillons numériques sont préparés en suivant le protocole décrit en IV-2-3. 4000 particules de 500 nm de diamètre sont compactées jusqu'à une densité initiale de 0.55. Ensuite des « clusters » de particules sont enlevés de la structure de manière aléatoire et à hauteur de 20% en volume. La taille de ces clusters est 1, 3, 5 et 7 fois plus grande que la

taille des particules. Cette pratique permet de créer numériquement les porogènes MP1000 ($0.4\mu\text{m}$), de même taille que les particules Nd_1000 ($\times 1$), et MX150 ($1.5\mu\text{m}$), dont la taille est trois fois celles des particules de Nd_1000 ($\times 3$) présentée dans le chapitre II (II.4.2). Les clusters de tailles 5 et 7 sont plus représentatifs du porogène « Clariant Ceridust 9610F » ($7\mu\text{m}$) (cf II.4.2). Ces derniers porogènes sont en réalité 17 fois plus gros que les particules et il n'a pas été possible de les faire tenir numériquement dans une boîte de 4000 particules. On s'est donc arrêté à l'étude de porogènes 5 à 7 fois plus gros que les particules. Les microstructures initiales créées sont représentées en Figure IV-7.

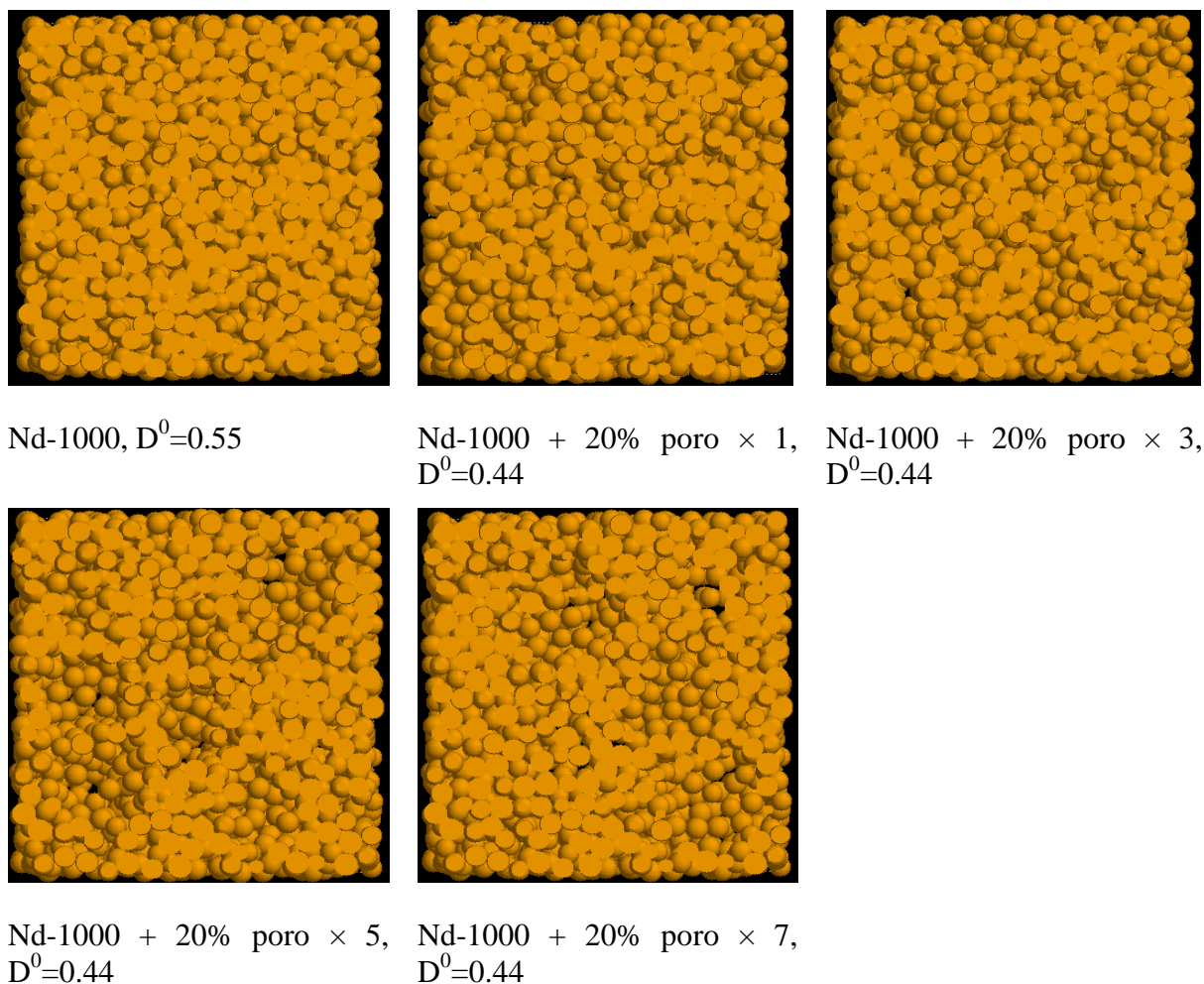


Figure IV-7 : Coupes des microstructures modélisées, images dp3D. Abréviation : poro x n = porogène de taille n fois la particule Nd-1000.

Les échantillons numériques ont ensuite été frittés numériquement. Les courbes de densification sont présentées en Figure IV-8 où elles sont confrontées aux courbes de densification expérimentales. Ces courbes modélisées suivent la même cinétique de frittage

que la courbe présentée en Figure IV-5 mais elles sont décalées vers les plus basses densités. On remarque un léger effet de la taille du porogène sur la densification. La densification est plus élevée pour les porogènes dont la taille se rapproche de celle des particules. Cet effet est aussi observé sur les courbes expérimentales (Figure IV-8). La modélisation prédit aussi un léger effet retardateur dans le frittage pour les gros porogènes x5 et x7. Cet effet de petite taille de porogène a déjà été observé expérimentalement par Horri et al avec différentes tailles de microsphères de carbone dans un composite NiO/YSZ (Horri, 2012).

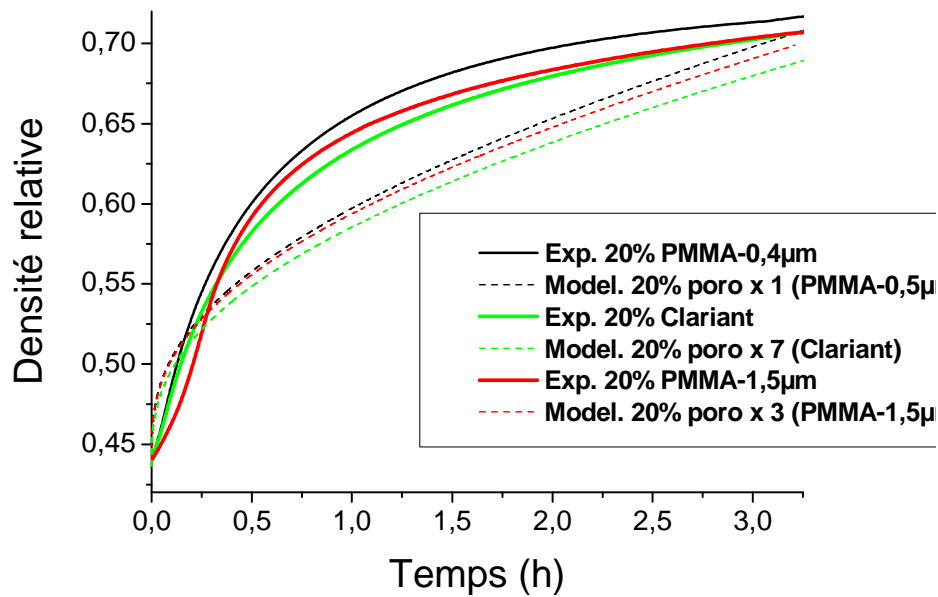


Figure IV-8 : Courbes de densification expérimentales et obtenues par modélisation de Nd-1000 avec 20% vol de porogènes.

IV.6 Influence de la taille des porogènes sur la surface libre

IV.6.1 Modélisation

La Figure IV-9 présente l'évolution de la surface libre en fonction de la taille des porogènes utilisée, à hauteur de 20% en volume et à même densité (0,6 et 0,7), ainsi que pour le cas sans porogène (point 0). Ici, le but est de comparer des microstructures à même densité pour dégager l'influence de la taille du porogène sur la surface libre. Ces différentes densités correspondent à des temps de frittage différents pour chaque microstructure. Pour les deux densités étudiées, la surface libre développée est supérieure de l'ordre de 20% en l'absence de porogène (point 0). En effet, à densité équivalente, les zones situées entre les pores induits par

les porogènes sont plus denses que le matériau sans porogène. La Figure IV-10 en est l'illustration.

Pour développer le plus possible de surface libre, on aura donc intérêt à privilégier un frittage partiel plutôt qu'ajouter des porogènes. On remarque aussi un effet net de la taille du porogène utilisé sur la surface libre. Plus la taille du porogène se rapproche de la taille de la particule, plus la surface libre est grande. Les porogènes de taille 1 développent 16% de surface libre en plus que les porogènes de taille 7. En effet, les petits porogènes suppriment plus de contacts entre particules que les gros porogènes (effet de surface exposée). A densité équivalente, les petits porogènes créent une microstructure plus homogène qui se rapproche de celle qu'on obtient à densité équivalente sans porogène.

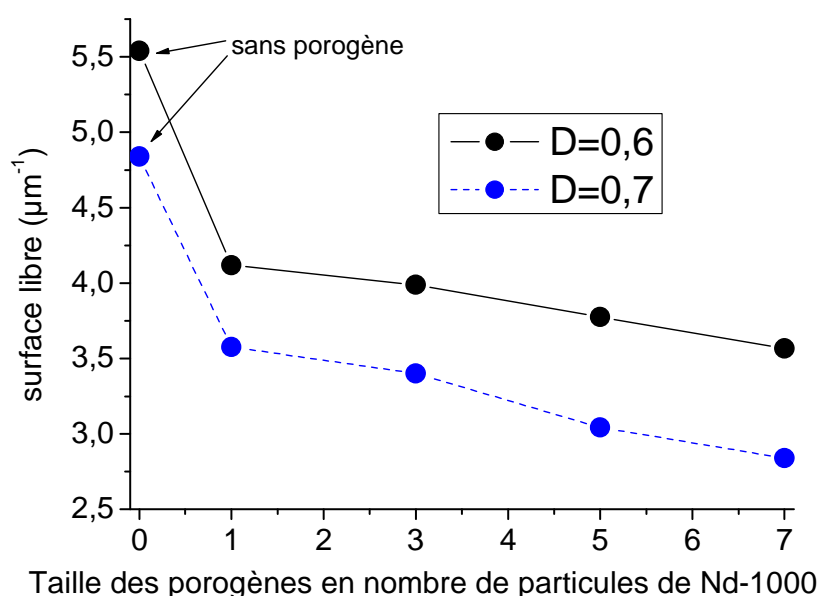


Figure IV-9 : Surface libre en fonction de la taille de porogène utilisée (fraction volumique de 20 %) pour deux densités.

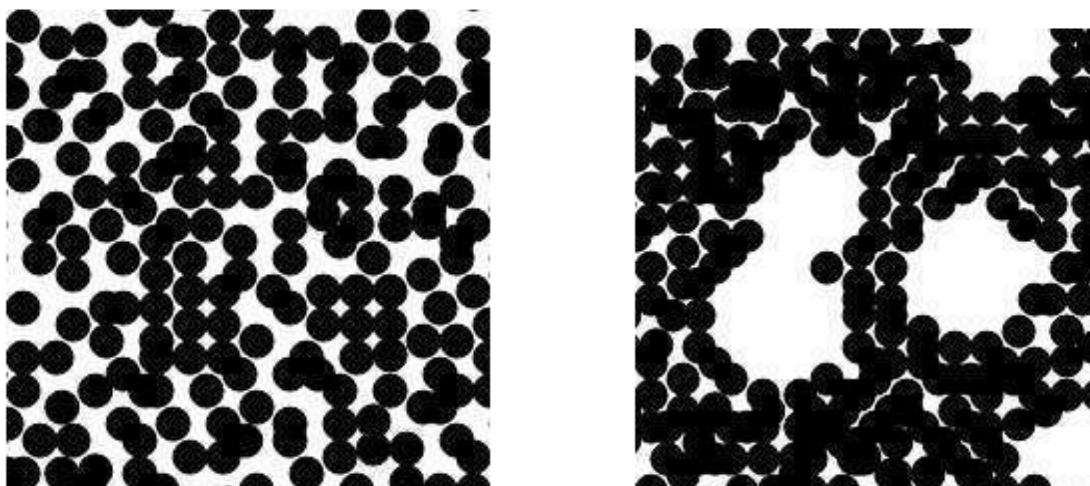


Figure IV-10 : Représentation schématique 2D de deux microstructures frittées de même densité 0,7, sans porogène (gauche) et avec 20% en volume de porogènes 4 fois plus gros que les particules (droite)

La Figure IV-11 présente l'allure de la surface libre en fonction de la taille de porogènes utilisée après un frittage complet (1350°C - 3h15). Cette fois, le matériau seul sans porogène (cas 0), est densifié à 87% et n'offre plus le maximum de surface libre. Les échantillons numériques frittés avec porogènes présentent tous des densités inférieures de l'ordre de 70%. On voit là encore que la surface libre diminue quand la taille du porogène augmente. Les porogènes de même taille que les particules offrent le maximum de surface libre. On remarque cependant que l'écart de surface libre entre le cas sans porogène et le cas avec les porogènes de taille 1 n'est pas si grand (environ 10%). De plus, l'échantillon sans porogène offre plus de surface libre que les échantillons frittés avec les porogènes de taille 5 et 7. On peut expliquer cela par le fait que les échantillons avec porogènes contiennent 20% de particules en moins pour un même volume, ce qui diminue alors la surface libre disponible. Et comme les gros porogènes permettent une densification aisée des zones entre les gros pores qu'ils créent, ils ne permettent pas de combler cet écart de surface libre malgré la porosité qu'ils développent. Les porogènes de petite taille semblent donc bien plus adaptés si on souhaite développer un maximum de surface spécifique.

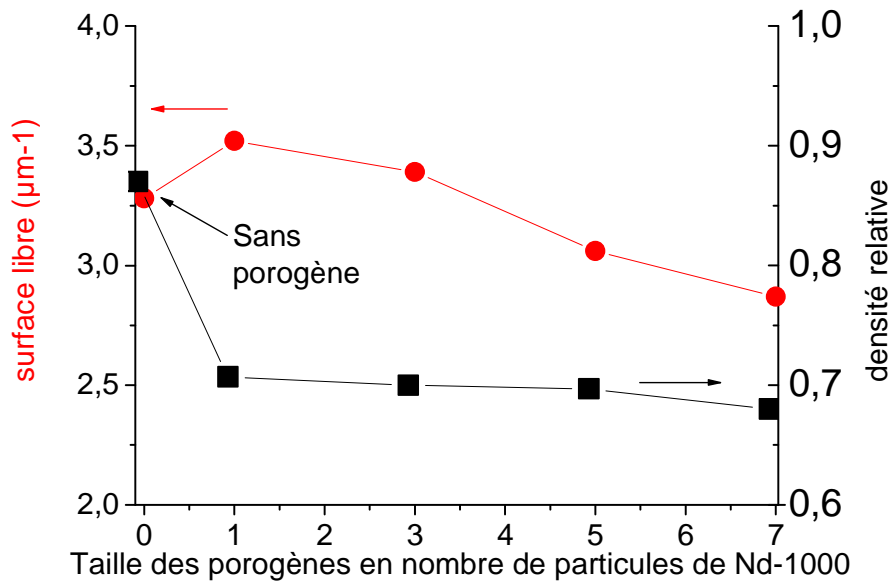


Figure IV-11 : Surface libre en fonction de la taille de porogène utilisée (fraction volumique 20%) après frittage complet : 3h15 à 1350°C (cf IV-4).

IV.6.2 Confrontation expérimentale

Une série d'essais expérimentaux a permis de valider le modèle. Les essais ont consisté à mesurer la surface spécifique par la méthode BET des échantillons dont la microstructure est présentée Figure II-14. Compte tenu de la faible surface spécifique de ces échantillons ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$), les mesures ont été réalisées sous krypton (gaz plus adapté que l'azote aux faibles surfaces spécifiques). Après conversion de la surface spécifique (m^2/g) en surface libre (μm^{-1}), les valeurs ont été comparées à celles obtenues par modélisation pour les mêmes densités. Les résultats sont présentés en Figure IV-12. L'échantillon fritté sans porogène à 1350°C-3h présente une surface libre de $0,038 \mu\text{m}^{-1}$, autrement dit quasiment nulle. L'échantillon fritté partiellement présente la plus grande surface libre ($1,41 \mu\text{m}^{-1}$), ce qui concorde avec sa taille de grain de $2,2 \mu\text{m}$, qui est la plus faible parmi tous les échantillons étudiés. Les autres échantillons frittés avec porogènes présentent des surfaces libres de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}^{-1}$. Toutes les valeurs mesurées sont bien en dessous de celles modélisées, d'un facteur d'environ 4 pour l'échantillon partiellement fritté et d'environ 6 pour les échantillons avec porogènes frittés à 1350°C-3h. Ces différences de surface libre sont dues au grossissement de la taille des particules, non pris en compte dans le modèle. Il a ensuite été possible de modifier les valeurs données par le modèle en tenant compte de ce grossissement de grains grâce à la fonction « resize » de dp3D (post-traitement géométrique). Ces valeurs

sont données en Figure IV-12 également. On remarque qu'en tenant compte du grossissement de grains, les valeurs du modèle sont assez proches des valeurs expérimentales. On a donc un accord expérience/modélisation relativement bon.

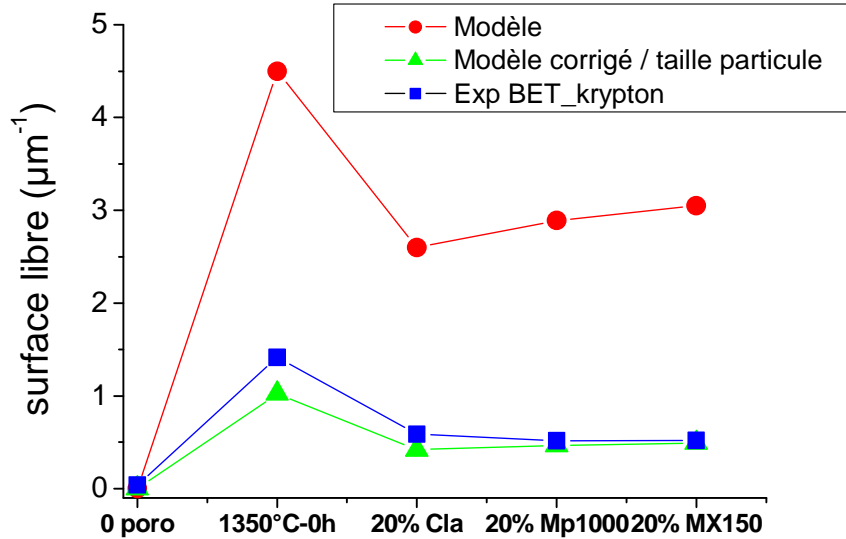


Figure IV-12 : Surface libre des comprimés frittés avec et sans porogène (fraction volumique 20%) et comparaison avec la modélisation. De la gauche vers la droite, les densités correspondantes sont : 0,93 ; 0,74 ; 0,75 ; 0,80 ; 0,75.

Ces premières analyses de surface libre permettent d'affirmer que les porogènes dont la taille est la même que celle des particules sont les plus intéressants pour développer le maximum de surface réactionnelle. Nous allons maintenant étudier l'influence de la taille des porogènes sur la conductivité du matériau, second paramètre clé de l'étude.

IV.7 Influence de la taille des porogènes sur la conductivité électrique

Les conductivités électriques des microstructures modélisées ont été calculées à l'aide du logiciel GeoDict. Pour cela, des microstructures numériques générées avec dp3D sont voxélisées puis importées dans GeoDict. Le volume est voxelisé en 400×400×400. Environ 25 voxels tiennent dans un diamètre de particule élémentaire. On peut considérer cette résolution comme suffisante pour mener les calculs de conductivité. Tout d'abord, l'influence de la densité sur la conductivité pour un échantillon sans porogène a été calculée. Les conductivités sont normalisées par la conductivité du matériau constitutif des particules. Les valeurs de

conductivité obtenues avec GeoDict sont reportées dans la Figure IV-13 et comparées avec le modèle d'Argento et al qui est une expression analytique donnant la conductivité d'un empilement densifié de sphères compactées en fonction de sa densité (Argento, 1996). Comme montré sur la Figure IV-13, la conductivité augmente avec la densité en suivant la même tendance que le modèle analytique d'Argento et al. Les calculs de conductivité sont en moyenne 12% en dessous des prédictions d'Argento et al. L'ordre de grandeur de valeurs de conductivité calculées par GeoDict semble donc raisonnable. On peut expliquer ces différences par la méthode de densification utilisée par Argento et al pour densifier leur matériau : grossissement du rayon des sphères et non par frittage.

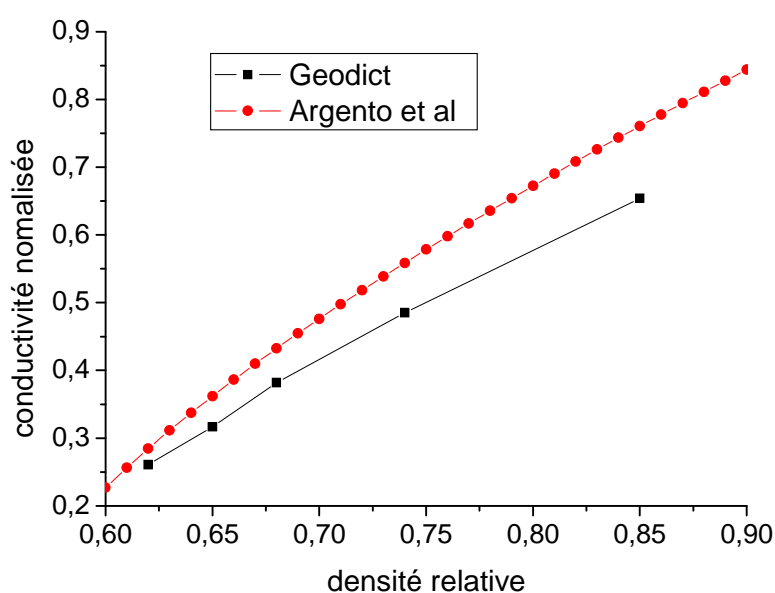


Figure IV-13 : Conductivité normalisée en fonction de la densité calculée avec GeoDict et comparaison avec le modèle d'Argento et al (Argento, 1996).

De la même manière que pour la surface libre, l'étude de l'influence de la taille des porogènes sur la conductivité a été réalisée à densité donnée. Les résultats sont présentés en Figure IV-14. Pour les échantillons densifiés à 70%, on voit qu'il n'y a pas d'influence notable de la microstructure sur la conductivité normalisée. Tous les échantillons présentent des conductivités normalisées proche de 0,5. Les échantillons contenant des porogènes de taille 5 et 7 semblent être légèrement plus conducteurs. On peut expliquer cela par le fait que les particules ont plus de contacts les unes avec les autres quand on utilise des gros porogènes, ce qui favorise la conductivité. En effet, pour la densité de 0,6, le nombre de contact moyen est de 6,4 pour l'échantillon fritté avec les porogènes de taille 7, contre 5,5 pour celui fritté avec

les porogènes de taille 1. Pour les échantillons frittés à 60%, on observe que l'échantillon ne contenant pas de porogène présente une conductivité normalisée de 0,32 bien en dessous de celles des échantillons contenant des porogènes. Ceci est dû au fait que les particules sont très peu frittées. Les connexions entre particules sont des cous de faible section, en moyenne $2,25.10^{-2} \mu\text{m}^2$ alors que les échantillons avec porogènes de même densité ont une section de cou trois fois plus grande, de l'ordre de $7,4.10^{-2} \mu\text{m}^2$. Les échantillons avec porogènes présentent tous des conductivités normalisées proches de 0,4. Là aussi, on observe que les échantillons contenant les gros porogènes présentent des conductivités légèrement supérieures aux échantillons contenant les porogènes de taille 1 et 3, pour les mêmes raisons que précédemment. Ces calculs permettraient toutefois d'affirmer qu'à partir d'un certain niveau de densification, de 55% à 70% dans notre cas, la conductivité est quasiment indépendante de la microstructure, à densité donnée.

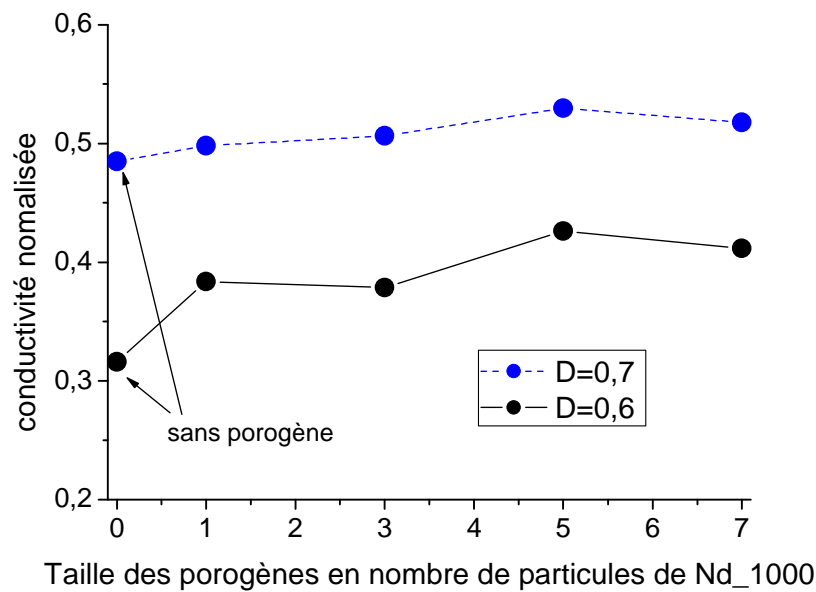


Figure IV-14: Conductivité normalisée en fonction de la taille de porogène utilisée (fraction volumique 20%) pour deux densités.

La Figure IV-15 présente l'allure de la conductivité normalisée en fonction de la taille de porogènes utilisée après un frittage complet. Cette fois, l'échantillon sans porogène est bien plus dense (0,87) que les échantillons avec porogènes (0,7). Cette différence de densité est clairement marquée sur la conductivité normalisée qui chute brutalement de 0,57 à 0,4. Pour les échantillons contenant des porogènes, dont la densité varie autour de 0,7, on retrouve des valeurs de conductivités similaires.

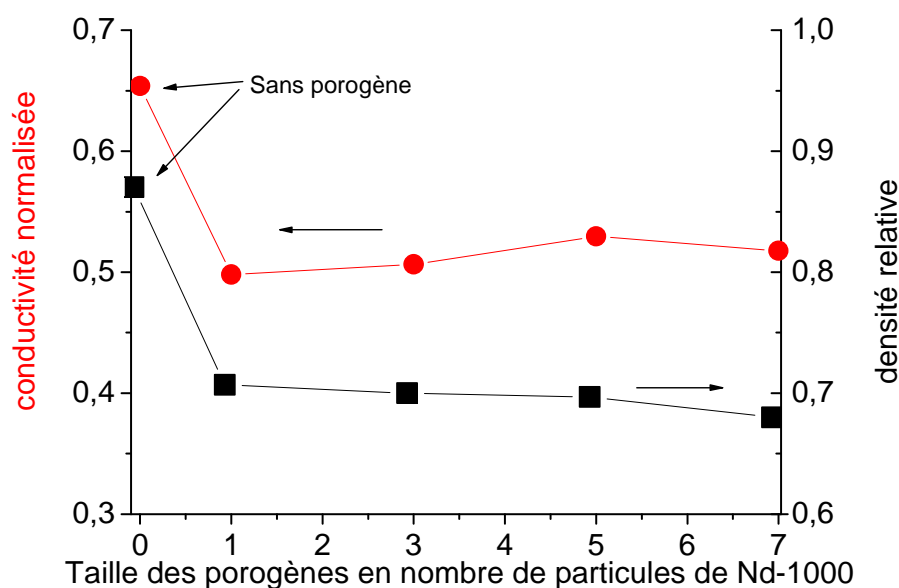


Figure IV-15 : Conductivité normalisée en fonction de la taille de porogène utilisée (fraction volumique 20%) après frittage complet : 3h15 à 1350°C (cf IV-4).

Finalement, on peut retenir que la taille de porogènes utilisée n'a pas d'influence significative sur la conductivité. La conductivité, qui ne dépend que de la densité dans notre cas, n'est donc pas un critère déterminant pour le choix d'une taille de porogène. Nous allons maintenant optimiser le taux de porogène à incorporer qui offrira le plus de surface libre sans pour autant nuire à la conductivité du matériau.

IV.8 Influence du taux de porogène sur les propriétés électrochimiques de la cathode

La Figure IV-16 montre l'évolution de la surface libre obtenue par simulation DEM en fonction du taux de porogènes incorporés dans la cathode pour deux tailles de porogènes ($\times 1$ et $\times 3$). Le taux de porogènes varie de 0 à 40 % en volume. On voit clairement apparaître un maximum de surface libre pour une addition de 20 % en volume de porogène. En dessous de 20%, la microstructure est trop densifiée et n'offre pas suffisamment de surface libre. Alors qu'au-dessus de 20%, la microstructure est beaucoup plus poreuse mais offre moins de surface libre parce qu'elle contient moins de particules pour un même volume. Ce maximum de surface libre correspond à une densité relative de 0.69, soit une porosité de 31%. Une porosité de 30% s'est montrée être une valeur optimale dans des modélisations électrochimiques d'électrodes composites de SOFC (Deseure, 2005), (Kenney, 2007). Notre

modélisation par la méthode des éléments discrets est donc en accord avec ces modélisations même si toutefois le matériau étudié est un MIEC et pas un composite. En conséquence, il semble pertinent d'affirmer qu'il faudra incorporer 20% en volume de porogènes de même taille que les cristallites de la poudre Nd₁₀₀₀ afin d'obtenir le maximum de surface libre.

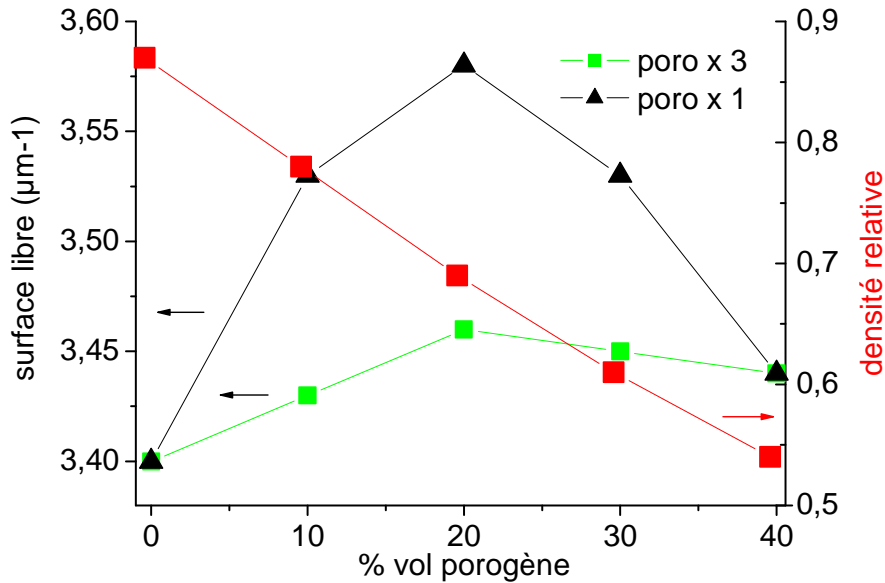


Figure IV-16 : Evolution la surface libre et de la densité en fonction du taux de porogène et pour deux tailles de porogène (résultats de modélisation).

La Figure IV-17 montre l'évolution de la conductivité en fonction du taux de porogène incorporé. La conductivité a été calculée par multiplication de la valeur de conductivité électrique mesurée par Lalanne et al (Lalanne, 2008) à la conductivité normalisée obtenue avec le logiciel GeoDict sur les microstructures construites par DEM. La valeur de conductivité électrique de référence utilisée est de 35 S.cm^{-1} à 700°C . Cette conductivité a été mesurée par méthode quatre points sur un échantillon de Nd₂NiO₄ fritté à 1400°C -1h, autrement dit, quasiment dense (Lalanne, 2008).

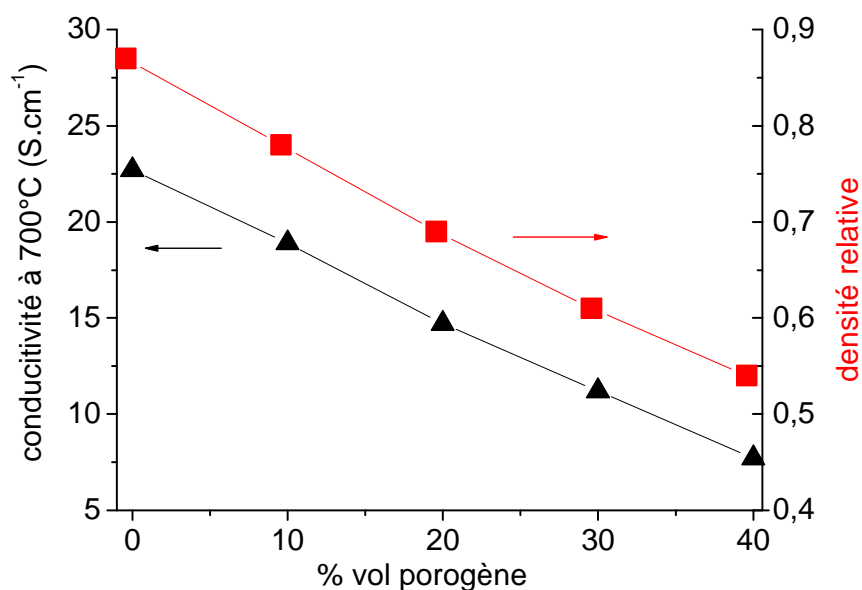


Figure IV-17 : évolution de la conductivité à 700°C et de la densité en fonction du taux de porogènes.

Comme montré sur la Figure IV-17, la conductivité électrique diminue avec l'ajout de porogènes. Quelle que soit la proportion de porogènes incorporés, la conductivité électrique varie entre 7,5 et 22,5 S.cm⁻¹ à 700°C, d'après les calculs réalisés avec GeoDict. Ces valeurs sont toujours supérieures à la conductivité électrique d'un composite 40% LSM - 60% 8YSZ, densifié à 95%, qui est de 4,5 S.cm⁻¹ à 1000°C (Ji, 2004). La proportion de 20%^{vol} de porogène semble donc convenir parfaitement en terme de conductivité (14,7 S.cm⁻¹). Dans le cas d'un ajout de 10 %^{vol} de porogène, la conductivité est augmentée mais la surface libre offerte est réduite et la porosité n'est plus que de 20 %^{vol}. La porosité risque de ne pas être suffisante et la diffusion du gaz pourrait devenir problématique. En se plaçant dans le cas d'un ajout de porogènes supérieur à 30 %^{vol}, on diminue à la fois la conductivité électrique et la surface libre. L'ajout de 20 %^{vol} de porogènes semble donc être le meilleur compromis porosité - surface libre – conductivité.

IV.9 Conclusion

Cette étude a permis de générer numériquement des microstructures de cathode et d'en étudier deux paramètres principaux : la surface libre et la conductivité. L'influence de la taille du porogènes sur ces deux propriétés a été étudiée et discutée. Il a été montré qu'à densité donnée les matériaux avec petits porogènes (de même taille que les particules) offrent plus de surface libre que les matériaux avec les gros porogènes. En revanche, toujours à même

densité, la taille des porogènes n'a pas d'influence sur la conductivité, qui est surtout dépendante de la section moyenne des cous entre particules, ou autrement dit, du degré de frittage du matériau. Ensuite, pour une même condition de frittage, soit 1350°C-3h15 dans notre cas, on a montré que les petits porogènes étaient toujours les mieux adaptés pour augmenter la surface libre du matériau. Les gros porogènes ne permettent pas d'obtenir une microstructure aussi homogène que les petits et ont l'effet inverse de celui escompté. C'est-à-dire qu'ils diminuent la surface libre (moins de particules dans un même volume), même s'ils permettent d'augmenter la porosité. Ces résultats de modélisation ont donc permis d'affirmer que les petits porogènes sont les meilleurs candidats pour la future optimisation électrochimique de la cathode. Et de manière générale cette étude de modélisation permet d'appuyer le choix des petits porogènes dans toute démarche visant à augmenter la surface libre d'un matériau ou la densité de lignes triples dans le cas d'un composite. Ensuite, la variation du taux de porogène a permis de trouver une quantité optimale de porogènes à introduire (20% en volume), qui permet de développer le maximum de surface libre, sans nuire à la conductivité. Cette proportion correspond à une porosité de 31% en accord avec des modélisations électrochimiques de la littérature. Cette porosité de 31% est aussi en accord avec l'hypothèse de départ qui consistait à ne pas se préoccuper du phénomène de diffusion de gaz. La prochaine étape est d'appliquer expérimentalement les conclusions de ce travail de modélisation. Le chapitre suivant, qui rassemble tous les résultats électrochimiques de ce travail de thèse, s'y consacrera en partie.

V. Caractérisation électrochimique et optimisation microstructurale des composants

Ce dernier chapitre expose les résultats expérimentaux de caractérisations électrochimiques obtenus dans ce travail de thèse. L'électrolyte, la couche fonctionnelle de l'anode et la cathode ont été caractérisés par spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous avons utilisé ces mesures pour optimiser la composition et la microstructure des électrodes. Ainsi, diverses compositions NiO/8YSZ d'anode ont été testées, pour finalement sélectionner la meilleure composition. Ensuite l'épaisseur de l'anode, de composition sélectionnée, a été optimisée de manière à améliorer encore ses performances électrochimiques. La cathode a été optimisée avec un protocole similaire. Les premières séries d'essais ont permis de choisir une température de calcination appropriée à un frittage à 1350°C-3h. Puis le taux de porogènes a été optimisé. Par manque de temps, l'optimisation de la cathode s'est arrêtée là, l'influence de l'épaisseur sur les performances n'ayant pas pu être testée.

Là aussi, ces études ont été menées en prenant comme précaution de se placer dans des conditions de cofrittage, comme dans la cellule complète, ou du moins dans des conditions les plus proches possibles du cofrittage de la cellule complète. En effet, dans la littérature, la grande majorité des études électrochimiques, notamment pour les cathodes, se basent sur des échantillons réalisés par frittage contraint sur un électrolyte dense. Or, la condition de frittage (libre, contraint, cofrittage) a un impact majeur sur la microstructure finale de l'électrode et notamment sur la porosité ainsi que sur la qualité de l'interface électrode/électrolyte. Il ne serait pas rigoureux, dans notre cas, de procéder ainsi, puisque nous cherchons à caractériser les microstructures obtenues par cofrittage, comme dans la cellule complète. Il a donc fallu recourir à la fabrication de cellules symétriques cofrittées, avec les problèmes induits par le cofrittage (courbures, fissures, délaminations), pour caractériser les électrodes. Cette approche originale a permis d'aboutir à une anode très performante et d'appliquer les résultats obtenus par modélisation DEM pour la cathode.

V.1 La spectroscopie d'impédance

V.1.1 Principe

La spectroscopie d'impédance complexe consiste à étudier la réponse en courant $I(\omega)$ d'un système électrochimique lorsqu'une perturbation alternative en tension $U(\omega)$ de fréquence f ou pulsation ω ($\omega = 2\pi f$) variable et d'amplitude constante autour d'un point de fonctionnement stationnaire lui est appliquée (Figure V-1). Le point de fonctionnement stationnaire d'un système électrochimique est représenté en Figure V-2. Par définition, il est situé dans un domaine de linéarité entre le potentiel et le courant.

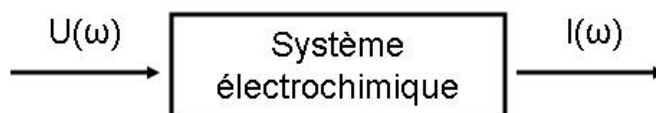


Figure V-1 : Représentation schématique de la réponse en courant d'un système électrochimique soumis à une perturbation alternative en tensions

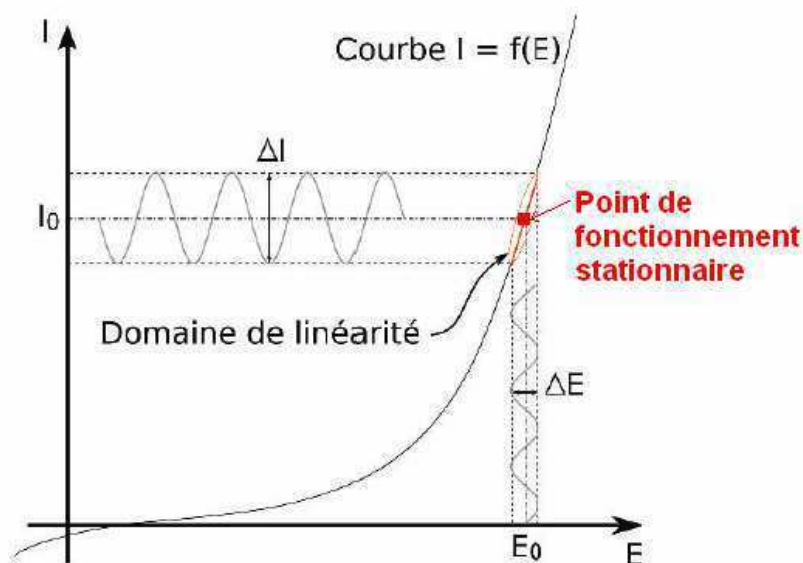


Figure V-2 : Courbe intensité-potentiel d'un système électrochimique et représentation du point de fonctionnement stationnaire (E_0 ; I_0) (Jorcin, 2007).

Dans cette étude, le système électrochimique étudié est une cellule symétrique électrode/électrolyte/électrode. Le signal électrique est transmis et mesuré à l'aide de grille d'or. L'appareil utilisé dans ces travaux est un impédancemètre « Solartron 1260 gain phase analyser ». La Figure V-3 est une schéma du montage utilisé.

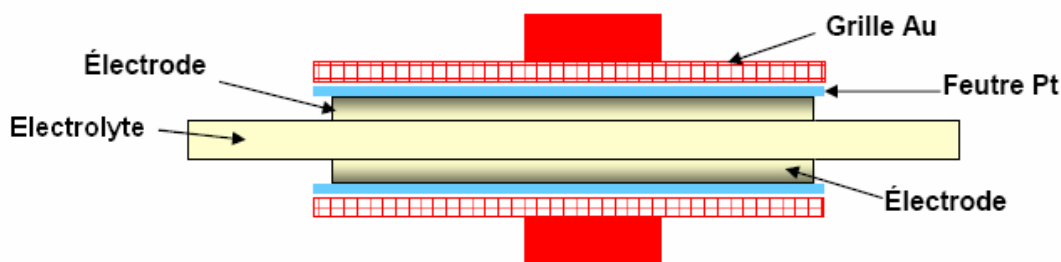


Figure V-3 : Schéma d'un montage deux électrodes (Rédaounia, 2008)

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique rendent compte de l'ensemble de plusieurs processus entrant en jeu au niveau de l'électrode, de l'électrolyte et de l'interface : adsorption et dissociation des molécules de gaz, oxydation et réduction des molécules de gaz adsorbées, transfert de charges (e^- et O^{2-}).

Les mesures de courant de sortie et du déphasage permettent d'obtenir l'impédance du système électrochimique pour une fréquence donnée. L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément de circuit est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée de faible amplitude $U(\omega) = U_0 \cdot e^{i\omega t}$ sur le courant de sortie $I(\omega) = I_0 \cdot e^{i\omega t + \Phi}$ (loi d'Ohm en mode alternatif : $U(\omega) = Z(\omega) \cdot I(\omega)$). $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase Φ , ou en coordonnées cartésiennes par :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) = Z' + iZ''$$

où $\text{Re}(Z) = Z'$ et $\text{Im}(Z) = Z''$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$.

Quand la pulsation ω varie, l'extrémité M du vecteur d'impédance Z décrit, dans le plan complexe, une courbe caractéristique du système étudié (Figure V-4) dont chaque point correspond à une pulsation ou fréquence.

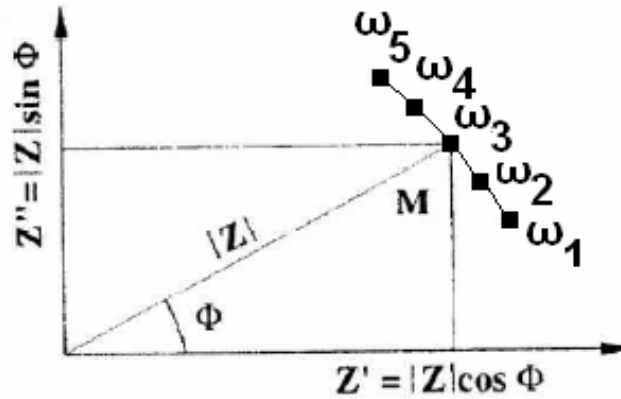


Figure V-4 : Composantes réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance dans le plan complexe

V.1.2 Représentation

Pour chaque pulsation ω ou fréquence du signal, on mesure l'impédance du système. Un diagramme d'impédance complexe est donc la représentation graphique d'un ensemble de mesures d'impédance réalisées pour différentes pulsations ou fréquences, dans des conditions expérimentales fixées (température, P_{O_2} , amplitude du signal...). L'impédance mesurée est positionnée dans le plan complexe de Nyquist où $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$. Il existe aussi une représentation dans le plan de Bode où $|Z| = f(\log(\omega))$ et $\Phi = g(\log(\omega))$. La Figure V-5 représente le diagramme de Nyquist et le digramme de Bode d'un circuit équivalent également présenté en Figure V-5. Le diagramme d'impédance de ce circuit est un demi-cercle de rayon $R/2$ centré à $(r + R/2)$ sur l'axe réel. Ce demi-cercle coupe l'axe réel à r lorsque $\omega \rightarrow \infty$ et à $(r + R)$ lorsque $\omega \rightarrow 0$. Le maximum d'amplitude Z'' est égal à $R/2$ et il est atteint pour la pulsation caractéristique $\omega_0 = 2\pi RC$ ou la fréquence caractéristique

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC}.$$

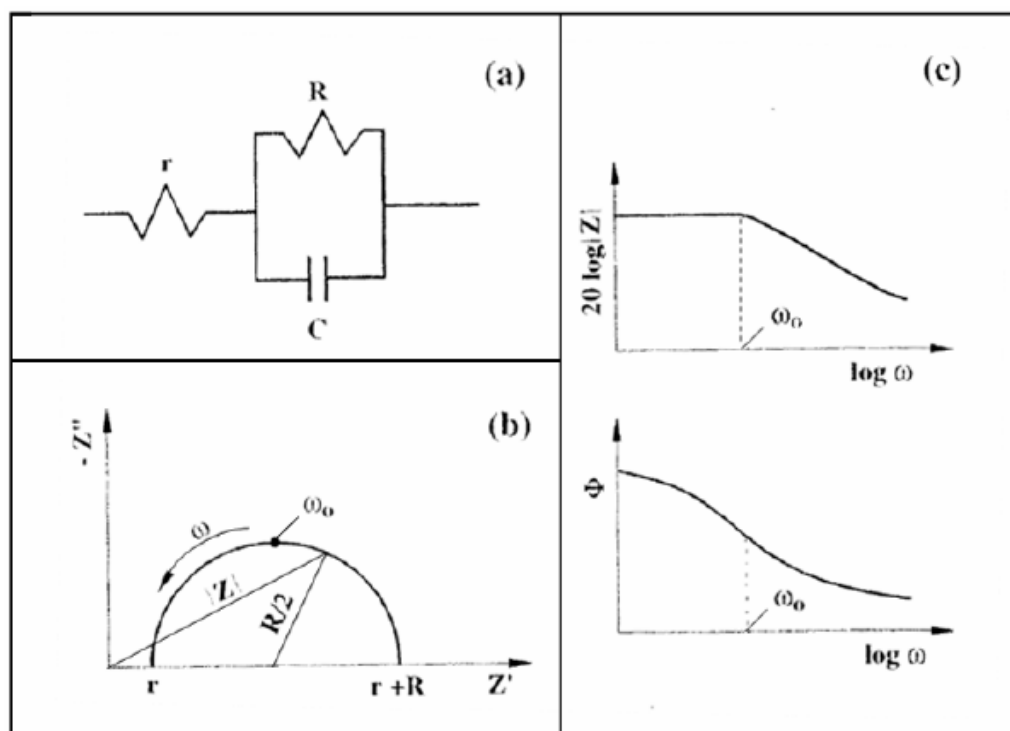


Figure V-5 : Représentation de l'impédance complexe d'un circuit, (a) circuit électrique, (b) diagramme d'impédance correspondant (plan de Nyquist), (c) représentation du module et du déphasage en fonction de la pulsation (plan de Bode). (Déportes, 1994).

Le tracé du diagramme de Nyquist permet donc de déduire la résistance R , la pulsation caractéristique ω_0 ainsi que la capacité C du système électrochimique considéré. Dans la pratique un diagramme de Nyquist est généralement constitué de plusieurs arcs de cercles, chacun correspondant à différents phénomènes électrochimiques (dissociation de gaz, transfert de charges...). Il appartient alors à l'expérimentateur de les identifier de les séparer, lorsque cela est possible, pour déterminer les caractéristiques électriques (R , C , ω_0) associées aux phénomènes observés.

V.1.3 Analyse des diagrammes

Deux exemples typiques de diagramme sont donnés pour illustrer les explications théoriques précédentes. La Figure V-6 présente le diagramme de Nyquist d'un système électrochimique symétrique composé d'un conducteur anionique polycristallin et de deux électrodes métalliques. Dans cette configuration l'objet de l'étude est la céramique polycristalline, les électrodes ne servant qu'à établir un contact électrique. Comme on le voit sur cette figure, le diagramme de Nyquist est composé de plusieurs arcs de cercle. Chaque arc de cercle correspond à une contribution électrochimique ayant une fréquence caractéristique associée.

Pour les céramiques polycristallines, on peut ainsi identifier les contributions à haute fréquence (HF) des grains ($\sim 10^6$ Hz) et des joints de grains ($\sim 10^5$ Hz). On observe à plus basse fréquence (BF) les phénomènes d'électrodes comprenant la réduction de l'oxygène (adsorption, dissociation...) et la diffusion des ions O_2^- au travers de l'électrode. En pratique, des températures assez basses, de l'ordre de 300-400°C, sont requises pour réaliser ce genre d'observation. Au-delà d'un certain domaine de température, les contributions résistives des grains et des joints de grain ne sont plus observables car elles sont masquées par la contribution de l'électrode.

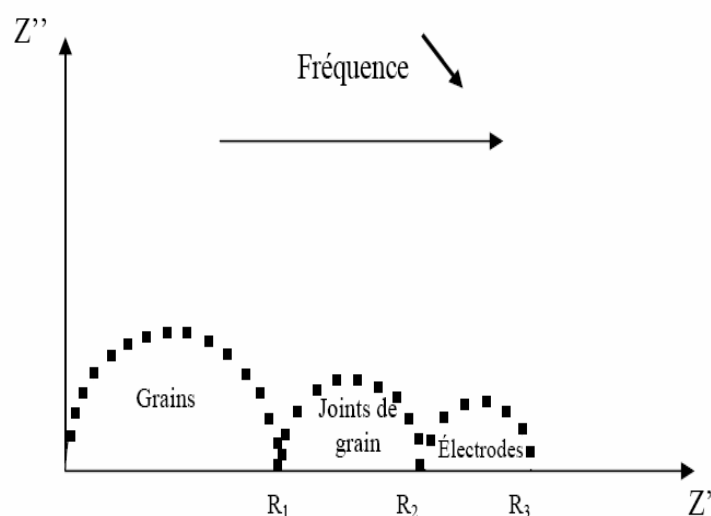


Figure V-6 : Diagrammes de Nyquist type obtenus par spectroscopie d'impédance complexe d'une céramique polycristalline (Rédaounia, 2008).

Quand l'objet de l'étude est l'électrode, on réalise également des cellules symétriques électrode/électrolyte/électrode. La Figure V-7 présente de diagramme de Nyquist enregistré à 600°C sur le système $Nd_2NiO_4/YSZ/Nd_2NiO_4$ par Ferchaud et al. (Ferchaud, 2011). On observe généralement au moins deux types de contribution électrochimique (Figure V-7). Celles à hautes et moyennes fréquences de 10^4 Hz à 10^2 Hz qu'on associe généralement aux transferts de charges (O^{2-} et e^-). Cette contribution est notée « MF » sur la Figure V-7. Les contributions dues à des phénomènes « gazeux », dont la cinétique est plus lente que les transferts de charges, apparaissent à basses fréquences (100 à 0,01 Hz). Cette dernière contribution est notée « LF » sur la Figure V-7. Ferchaud et al ont ensuite pu déterminer les caractéristiques électriques (R , C , ω_0) de chaque contribution en modélisant la réponse électrochimique de l'électrode à l'aide d'un circuit équivalent également présenté sur la Figure V-7 (Ferchaud, 2011).

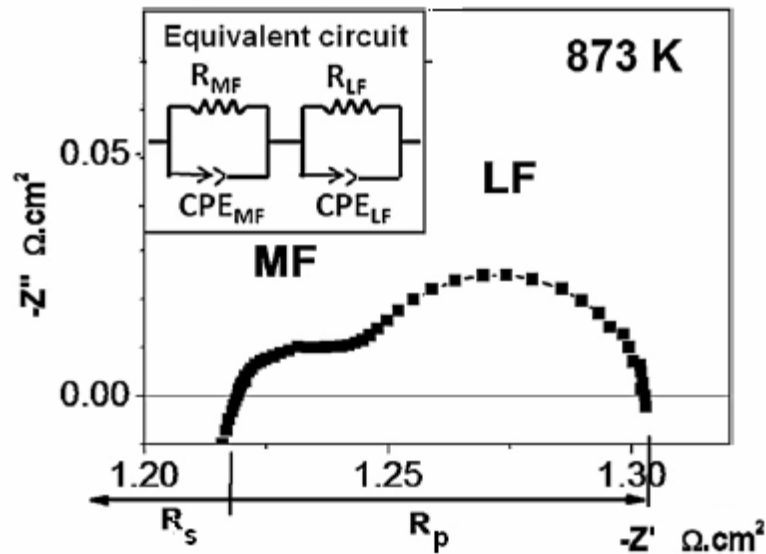


Figure V-7 : Diagramme de Nyquist type obtenu par spectroscopie d'impédance complexe d'une électrode à air à 600°C (cellule symétrique $\text{Nd}_2\text{NiO}_4/\text{YSZ}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$) (Ferchaud, 2011).

- l'arc à moyenne fréquence (MF) correspond à des phénomènes de transfert de charge
- l'arc à basse fréquence (LF) correspond à des phénomènes gazeux

Par la suite, deux termes seront couramment employés : la résistance de série et la résistance de polarisation. La résistance de série R_s , est la somme de toute les contributions résistives pures : résistance de l'électrolyte, résistances des fils et des contacts (infiniment plus faibles que la résistance de l'électrolyte), en théorie $R_s = R_{\text{électrolyte}}$. La résistance de polarisation R_p est la résistance de l'électrode, c'est par exemple la somme des résistances dues aux transferts des charges et phénomènes gazeux Ces résistances sont représentées sur la Figure V-7. On notera aussi ASR (Area Specific Resistance) la somme des R_p et R_s .

V.2 L'électrolyte

Des mesures de conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les quatre conditions de frittage déterminées dans le chapitre II (1200°C-6h, 1250°C-4h, 1300°C-3h, 1350°C-3h). Les mesures ont été effectuées avec des pastilles de SSZ de 2 mm d'épaisseur et de 1 cm de diamètre, sur lesquelles des électrodes de platine ont été déposées. Les conductivités sont calculées à partir des résistances de séries mesurées, auxquelles s'ajoutent les contributions résistives des grains et des joints de grains, pour les températures où elles sont visibles ($T < 650^\circ\text{C}$). Pour une température donnée, la résistance totale R de

l'électrolyte est donnée par $R = R_s + R_{grains} + R_{jdg}$. La résistivité ρ est obtenue par $\rho = \frac{RS}{L}$ où L et S sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon. La conductivité est l'inverse de la résistivité $\sigma = \frac{1}{\rho}$.

Au-delà de cette température, la contribution électrochimique de l'électrode masque celles des grains et des joints de grains. Les trois contributions sont confondues et le diagramme de Nyquist se transforme en un unique arc de cercle. On a alors $R = R_s$. La Figure V-8 montre les diagrammes de Nyquist des quatre échantillons de SSZ obtenu à 400°C. On voit apparaître trois contributions : les grains à 10⁶Hz, les joints de grain entre 10⁵Hz et 10³Hz et les électrodes de platine. On remarque aussi une diminution des résistances des joints de grain avec la température de frittage liée à une augmentation de la taille de grain avec la température de frittage.

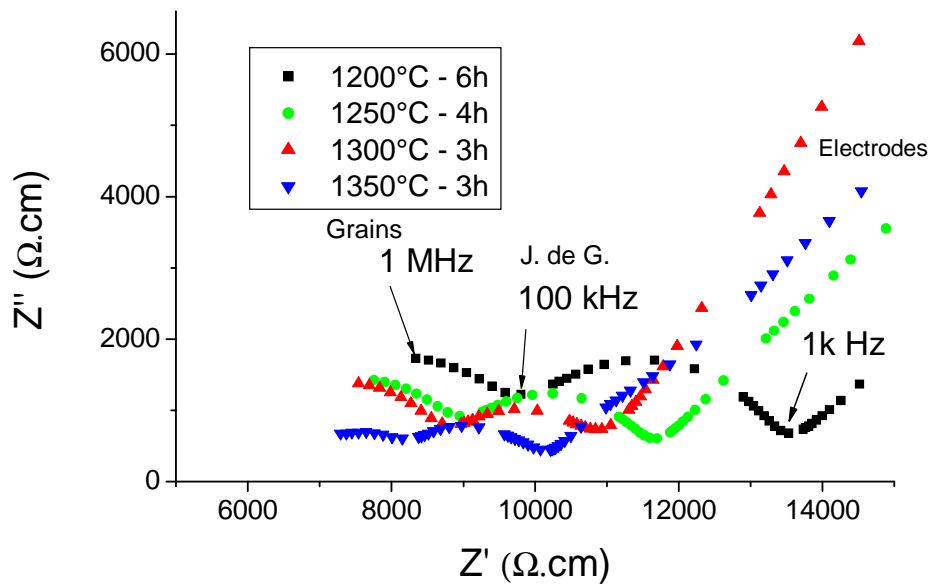


Figure V-8 : Diagrammes de Nyquist de SSZ, pour différentes conditions de frittage, obtenus par spectroscopie d'impédance complexe à 400°C.

Des micrographies ont été réalisées sur coupes polies pour ces quatre échantillons de SSZ. Les photographies MEB sont présentées en Figure V-9. Des mesures de taille de grains par la méthode des intercepts ont révélé des tailles de grains de 0.89, 1.39, 1.59 et 2,1 μm pour les quatre conditions de frittage (par ordre croissant de température). On observe donc bien une augmentation de la taille de grains en accord avec les mesures de spectroscopie d'impédance

électrochimique de la Figure V-8. Les tailles de grains D données sont obtenues par $D = 1,5 L$, où L est la longueur moyenne de l'intercept.

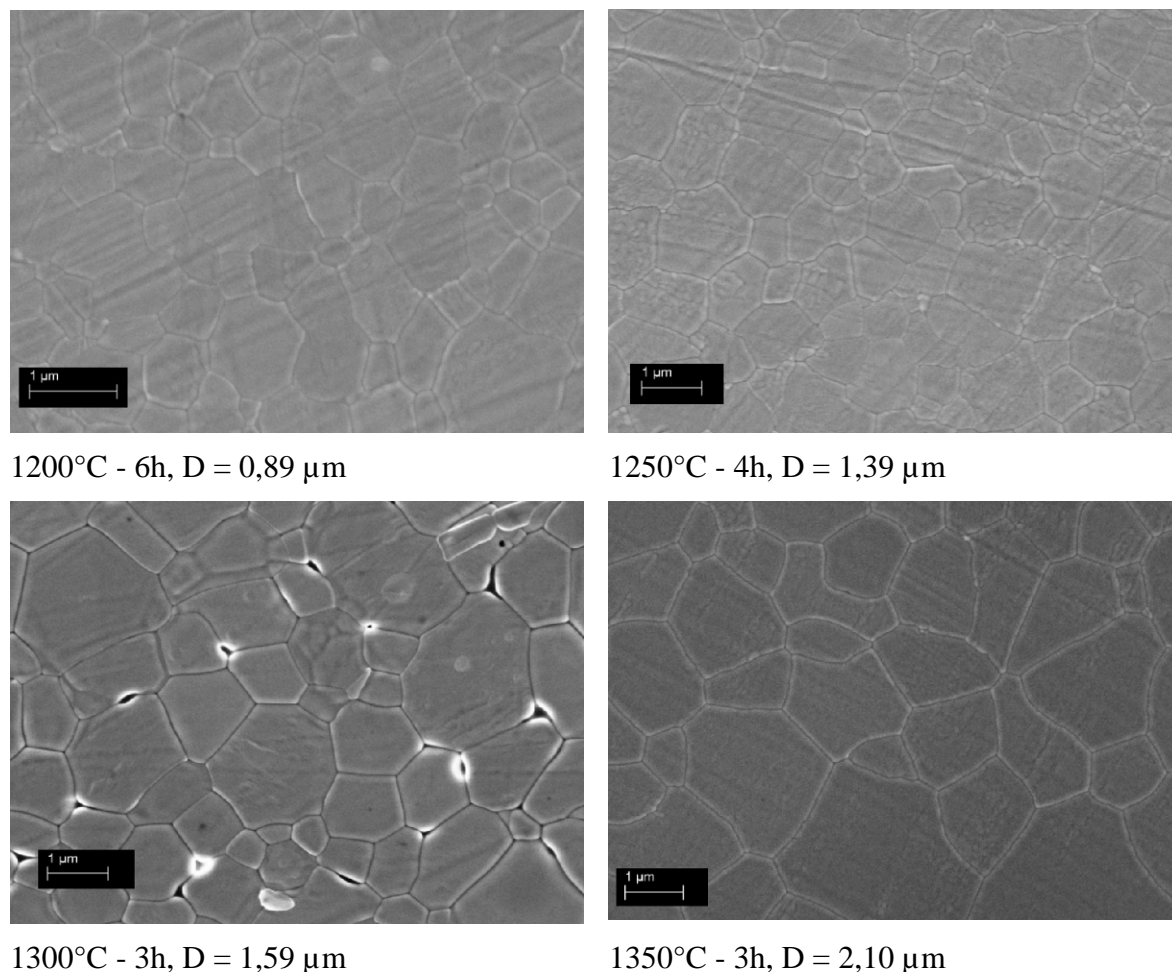


Figure V-9 : Micrographies MEB sur coupes polies de SSZ pour différentes conditions de frittage.

Cependant, même si ces différentes tailles de grains conduisent à des écarts assez importants sur l'allure des diagrammes à basse température, il n'en est rien au-delà de 600-650°C. La conductivité des échantillons, en fonction de la température, est tracée en Figure V-10. Les quatre échantillons présentent des conductivités proches. La conductivité de la zircone scandiée n'est donc pas affectée par le cycle de frittage. Tous les échantillons présentent également des conductivités bien supérieures à celle obtenue avec 8YSZ (Figure V-10), plus de deux fois plus grandes à 700°C, $0,048 \text{ S.cm}^{-1}$ contre $0,02 \text{ S.cm}^{-1}$ pour 8YSZ. Ces valeurs sont comparables avec celles données dans la littérature (Lee, 2005), (Laguna-Bercero, 2009). Les mesures de diffraction par rayon X ont révélé une unique phase cubique, nécessaire pour développer la conductivité ionique, de paramètre $a = 5.094 \text{ \AA}$, en accord avec les observations de Laguna et al ($a = 5.090 \text{ \AA}$) (Laguna-Bercero, 2009). Les échantillons n'ont donc pas subi de

transformation de phase cubique → rhomboédrique lors du refroidissement, grâce à la présence de cérium. Ces résultats témoignent des propriétés très prometteuses de la zircone scandiée stabilisée au cérium comme électrolyte, puisqu'elle présente une forte conductivité même après un frittage à 1200°C.

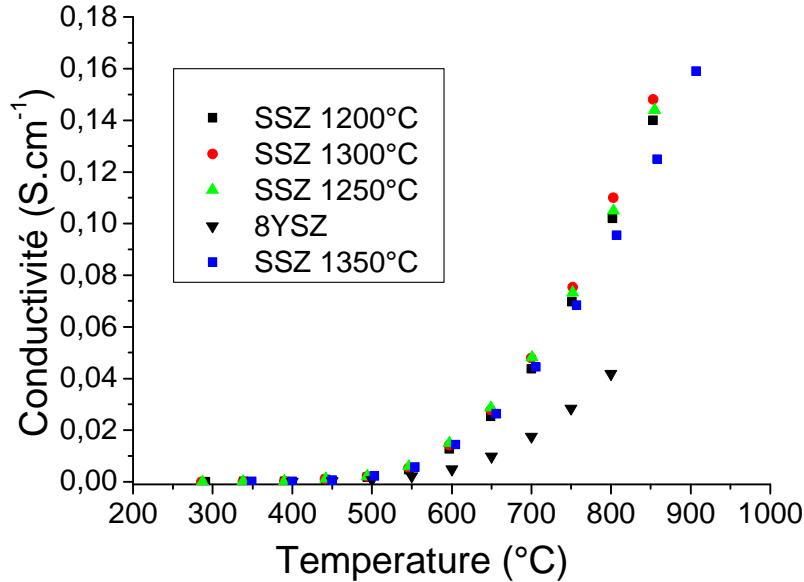


Figure V-10: Conductivité de la zircone scandiée SSZ en fonction de la température pour différentes conditions de frittage et comparaison avec la conductivité de la zircone yttrée 8YSZ.

La conductivité ionique des céramiques est un phénomène thermiquement activé qui suit a priori une loi d'Arrhenius:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{Équation V-1}$$

où A est une constante, T la température absolue, E_a l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann.

Les valeurs de conductivité sont présentées en Figure V-11 dans un diagramme d'Arrhenius et comparées avec les valeurs de Lee et al (Lee, 2005). Comme le montre ce graphique, les valeurs mesurées sont très proches de celles obtenues par Lee et al sur le même type d'électrolyte. Deux énergies d'activation ont été calculées pour l'échantillon fritté à 1300°C-3h: 0,76 eV dans le domaine des hautes températures (700-1000°C) et 1,39 eV dans le domaine des basses températures (300-600°C). Ces valeurs sont comparables avec celles reportées par Laguna et al (2009) : 0,78 (haute température) and 1,28 eV (basse température).

On explique ces deux énergies d'activation par le fait qu'à basse température la conductivité est fortement limitée par la conduction aux joints de grains, dont l'énergie d'activation est plus élevée par rapport à la conduction des grains (Lee, 2005). L'énergie d'activation est donc plus élevée à basse température qu'à haute température où la conductivité totale est majoritairement gouvernée par la conductivité des grains. L'énergie d'activation à basse température déterminée est tout de même plus élevée mais on peut expliquer cela par la taille de grains plus grande des échantillons de Laguna et al ($5\mu\text{m}$) (Laguna-Bercero, 2009).

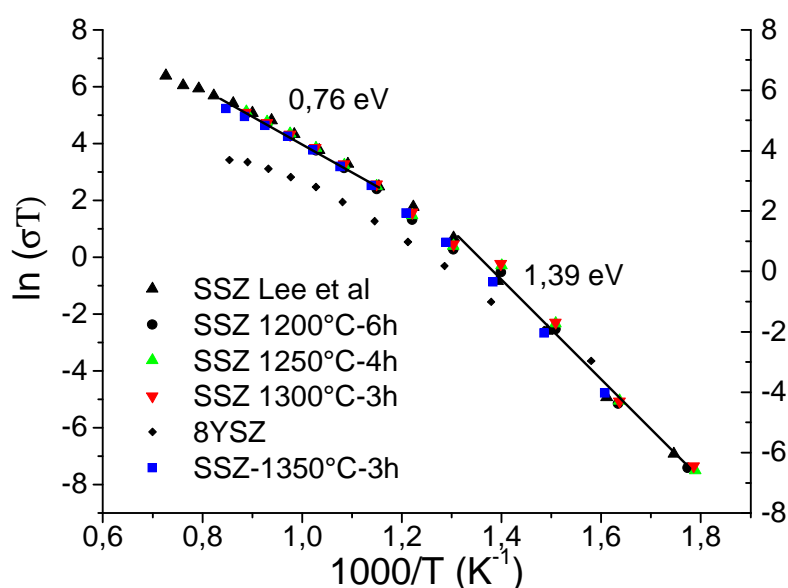


Figure V-11 : Conductivité de la zircone scandiée SSZ en fonction de la température et comparaison avec les valeurs expérimentales de Lee et al (2005).

V.3 La couche fonctionnelle de l'anode

Les travaux de caractérisation et d'optimisation de la couche fonctionnelle se sont déroulés en deux étapes. La première étape a consisté à déterminer la meilleure composition NiO/8YSZ en terme de performance électrochimique. La deuxième a consisté à optimiser son épaisseur à partir de la composition sélectionnée. Pour ces étapes d'optimisation, des mesures ont également été réalisées sur des échantillons sans couche fonctionnelle. Ils ont permis de justifier l'intérêt de l'utilisation d'une couche fonctionnelle dans la cellule complète.

V.3.1 Préparation des échantillons

Pour les caractérisations électrochimiques, des échantillons spécifiques, reproduisant la microstructure du cofrittage, ont été utilisés (Figure V-12). Il s'agit d'empilements

multicouches symétriques anode support / couche fonctionnelle / électrolyte / couche fonctionnelle / anode support. Les échantillons sont réalisés à partir de disques de support anodique contenant des porogènes (50/50 pds NiO/8YSZ + 12% farine + 3% paraffine (Clariant ceridust 9610F) cf chapitre II.7.2), de diamètre 19 mm, sur lesquels la couche fonctionnelle (CF) et l'électrolyte ont été sérigraphiés. Pour la couche fonctionnelle, l'écran 325 mesh a été utilisé pour réaliser des dépôts de 1, 2 ou 3 couches, correspondants à 7, 14 et 20 μm d'épaisseurs. L'électrolyte a été ensuite déposé par 5 couches successives avec le même écran, soit une épaisseur de l'ordre de 20 μm . On obtient ainsi une demi cellule. Après, deux demi cellules ont été collées face électrolyte, avant que ce dernier ne sèche. Le sandwich symétrique a été enfin séché dans une thermo-presse de manière à établir un bon contact entre les deux faces d'électrolyte. Puis, l'échantillon a été fritté à 1350°C-3h sous une plaque d'alumine. Un schéma et une micrographie MEB de la cellule symétrique sont présentés en Figure V-12.

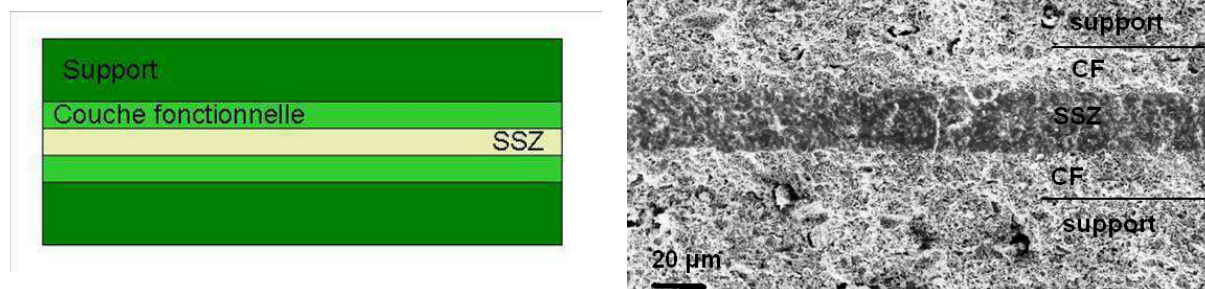


Figure V-12 : Schéma et micrographie, d'une cellule symétrique utilisée pour les essais de spectroscopie d'impédance complexe. La couche fonctionnelle utilisée est de composition 50/50pds avec une épaisseur de l'ordre de 20 μm (trois couches sérigraphiées). La micrographie est réalisée après réduction de NiO en Ni.

V.3.2 Caractéristiques électrochimiques d'une anode

Les essais de spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisés sous Argon - 2% H_2 - 3% H_2O . Tous les diagrammes obtenus lors des essais sont composés de deux arcs de cercle comme montré en Figure V-13. Le diagramme présenté est celui d'une cellule symétrique avec une CF de 1 couche (7 μm) et de composition 50/50pds. Il a été modélisé avec le circuit équivalent présenté également en Figure V-13. Pour avoir un meilleur accord, une bobine (L_1) a été incorporée, en amont, au circuit équivalent ; son rôle est de modéliser des effets inductifs dus aux fils notamment. Le premier arc de cercle, à moyenne fréquence (MF), présente une fréquence caractéristique de 1,8 kHz. Le deuxième à basse fréquence (BF),

présente une fréquence caractéristique de 2,3 Hz. Il est observé que la première contribution (MF) diminue avec l'augmentation de la température. Cette contribution électrochimique est donc vraisemblablement la conséquence d'un phénomène thermiquement activé comme un transfert de charges et notamment des ions O^{2-} . Cette hypothèse correspond à ce qui a été publié dans la littérature (Primdahl, 1997), (Koide, 2000), (Guillodo, 2000). La deuxième contribution (BF) a été attribuée à un phénomène gazeux, comme la dissociation des molécules d'hydrogène et d'eau. En effet, cette contribution est quasiment insensible à la température dans la plage 700-800°C, ce qui est propre à ces phénomènes électrochimiques qui ne sont quasiment pas thermiquement activés : « either unaffected or slightly deactivated » (Primdahl, 1997). Cette contribution est aussi moins affectée que celle à haute fréquence par la variation de la proportion en Ni dans la couche fonctionnelle (dans la plage 26 – 55% vol), comme cela a été observé par Koide et al (Koide, 2000). Primdahl et al ont rapporté une contribution basse fréquence de l'ordre de 1Hz, qu'ils ont associée à l'adsorption de molécules d'eau sur les particules d'YSZ. Il n'a pas été possible d'identifier clairement le phénomène mis en jeu ici, et ce n'est d'ailleurs pas le but premier de ce travail. En tous cas, il est clair qu'il s'agit d'un phénomène lié aux gaz. Pour la suite, les deux contributions seront notées 1 (MF - transfert de charges) et 2 (BF - gaz).

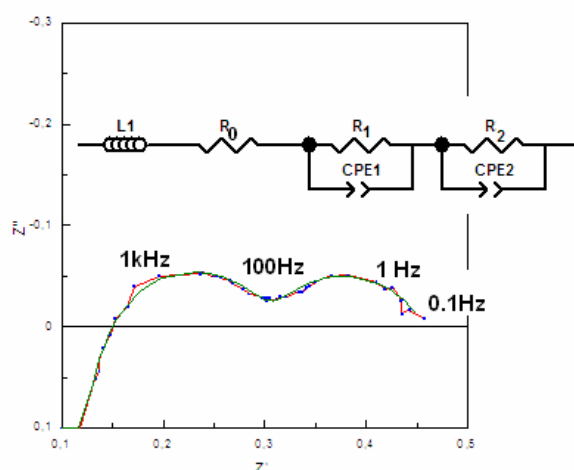


Figure V-13 : Diagramme de Nyquist d'une cellule symétrique anode support/CF/SSZ mesuré à 700°C. La CF est de composition 50/50pds, une couche (7μm) (unité : Ω).

V.3.3 Optimisation de la composition de la couche fonctionnelle anodique

Différentes compositions de couche fonctionnelle ont été testées afin de choisir la meilleure pour la réalisation de la cellule complète. La Figure V-14 présente les diagrammes enregistrés pour les quatre couches fonctionnelles caractérisées (NiO/YSZ : 40/60, 50/50, 60/40, 70/30 en masse). Pour les essais, trois couches ont été successivement déposées par sérigraphie, représentant une épaisseur de l'ordre de 20 μm , typique pour une couche fonctionnelle. Un échantillon sans couche fonctionnelle a aussi été testé. Sur cette Figure V-14 on voit que la CF 40/60 présente une résistance de série bien plus grande de 1,9 ohm.cm^2 contre environ 0,15 ohm.cm^2 pour les autres couches fonctionnelles. Les résistances de polarisation des quatre couches fonctionnelles sont comparables. En revanche, l'échantillon sans couche fonctionnelle, noté « support » sur la Figure V-14, présente la plus faible résistance de polarisation et, malgré sa résistance de série de 0,49 ohm.cm^2 , sa résistance totale, l'ASR est également la plus faible de tous les échantillons. Les valeurs d'ASR à 700°C de tous les échantillons dont les diagrammes sont présentés en Figure V-14 sont reportées dans le tableau V-1. En fait, il sera vu dans le prochain paragraphe que l'épaisseur de la CF de 20 μm est trop élevée. L'ASR des échantillons avec CF pourra être réduite en dessous de la l'ASR de l'échantillon sans CF en réduisant l'épaisseur de la couche fonctionnelle. Il est préférable donc de laisser ce résultat de côté. Nous y reviendrons plus loin dans le paragraphe V.3.4, qui sera consacré à l'optimisation de l'épaisseur.

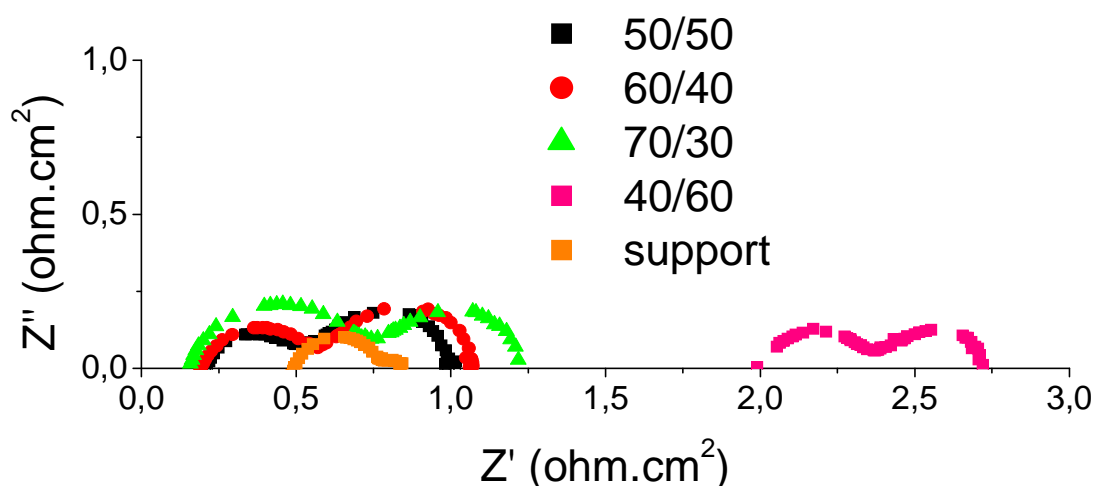


Figure V-14 : Diagrammes de Nyquist de cellules symétrique anode support/CF/SSZ, avec différentes compositions de couche fonctionnelle (3 couches de 325 mesh). 700°C.

échantillon	Support seul	40/60	50/50	60/40	70/30
ASR (ohm.cm ²)	0,84	2,72	1,13	1,21	1.38

Tableau V-1 : Valeurs d'ASR à 700°C des cellules symétriques anode/électrolyte/anode avec et sans CF.

Plus en détail, Figure V-15 présente les différentes contributions résistives mises en jeu dans les cellules pour les quatre couches fonctionnelles étudiées. Les résistances sont tirées de l'analyse des diagrammes présentés en Figure V-14. Les résistances des quatre couches fonctionnelles sont représentées en fonction de la fraction volumique de Ni présente après réduction. Comme on le voit sur cette figure, la résistance de série passe brutalement de 1,9 ohm.cm², pour la proportion la plus faible en Ni (26%vol), à 0,15 ohm.cm² pour les autres proportions. Ceci s'explique par la mauvaise percolation du nickel dans la couche fonctionnelle 40/60 (26% vol de Ni). Cette couche fonctionnelle est malgré tout conductrice ionique et on a certainement une délocalisation du front réactionnel dans le support. Ceci expliquerait que pour cette CF à faible teneur en Ni la valeur de la résistance de série soit si élevée alors que la valeur de la résistance de polarisation est comparable avec celles des autres couches fonctionnelles (Figure V-14). La résistance associée aux transferts de charges R_1 semble présenter un minimum pour une proportion de 34%vol de nickel, ce qui est légèrement au dessus du seuil de percolation de Ni. Ceci coïncide avec les travaux de modélisation par la méthode des éléments discrets de Schneider et al (Schneider, 2006) qui préconisent, puisque le nickel est beaucoup plus conducteur que YSZ, une CF contenant plus de particules de YSZ avec assez de Ni pour assurer la percolation (40%^{vol} Ni), afin d'obtenir une conductivité effective maximale. Il n'a pas été trouvé de corrélation pour expliquer les variations de la deuxième contribution R_2 , qui est associée à la dissociation des gaz.

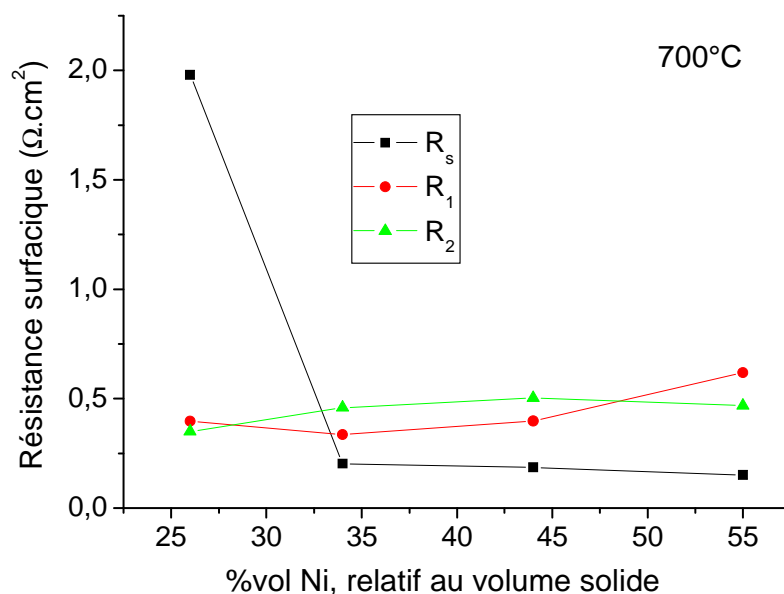


Figure V-15 : Résistances de série, R_1 (MF, transferts de charges) et R_2 (BF, dissociation des gaz) des couches fonctionnelles (3 couches de 325 mesh) à 700°C.

La Figure V-16 reprend les principales valeurs résistives des couches fonctionnelles investiguées (R_s , R_p et ASR) et fait apparaître un optimum d'ASR pour la composition 50/50 (34%vol de Ni). L'optimum d'ASR présenté en Figure V-16 n'est inférieur à l'ASR de la CF de compo 60/40 que de 10%. Il n'est donc pas clairement marqué. On peut attribuer cela à l'épaisseur de CF utilisée (20 μm) qui est trop élevée. Cette composition NiO/8YSZ avec 50/50 en masse a néanmoins été sélectionnée pour remplir le rôle de couche fonctionnelle.

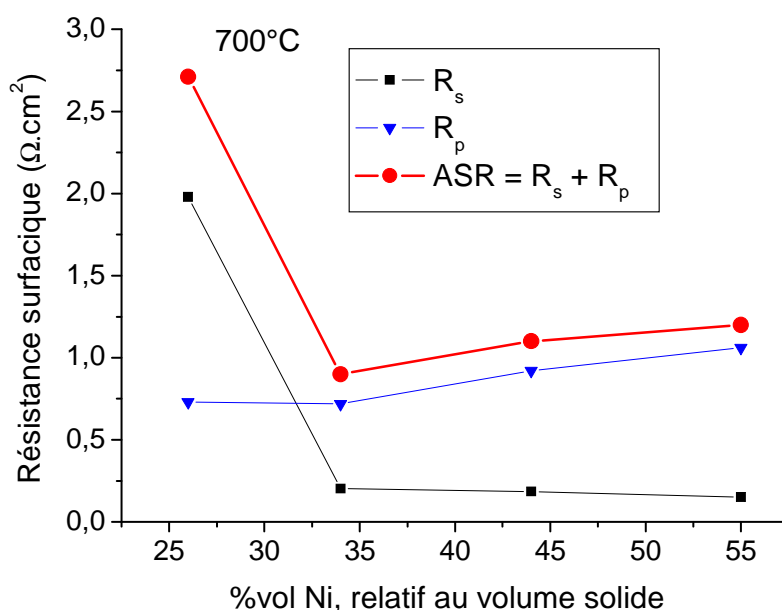


Figure V-16 : Résistances de série, résistances de polarisation, et ASR des couches fonctionnelles (3 couches, 20µm) à 700°C.

L'épaisseur de la couche fonctionnelle doit malgré tout être optimisée afin d'obtenir les meilleures performances possibles. D'autant plus que le support seul offre, pour le moment, la meilleure valeur d'ASR (Figure V-14 et tableau V-1) du fait de l'épaisseur trop élevée de la CF.

V.3.4 Optimisation de l'épaisseur

Des échantillons ont été élaborés avec des épaisseurs de CF plus fines, 1 et 2 couches (7 et 14 µm), au lieu des trois déposées initialement. Cela représente des épaisseurs de l'ordre de 7 et 14 µm. Les diagrammes enregistrés sont reportés dans la Figure V-17. La couche fonctionnelle d'épaisseur 7 µm présente une résistance de polarisation 50% inférieure à celle du support seul avec une résistance de série de l'ordre de 0,15 ohm.cm². L'ASR a été divisée par 2, par rapport à l'ASR du support seul. La CF de 14 µm (2 couches) présente des valeurs de R_p et de R_s similaire à la CF de 20 µm d'épaisseur (3 couches).

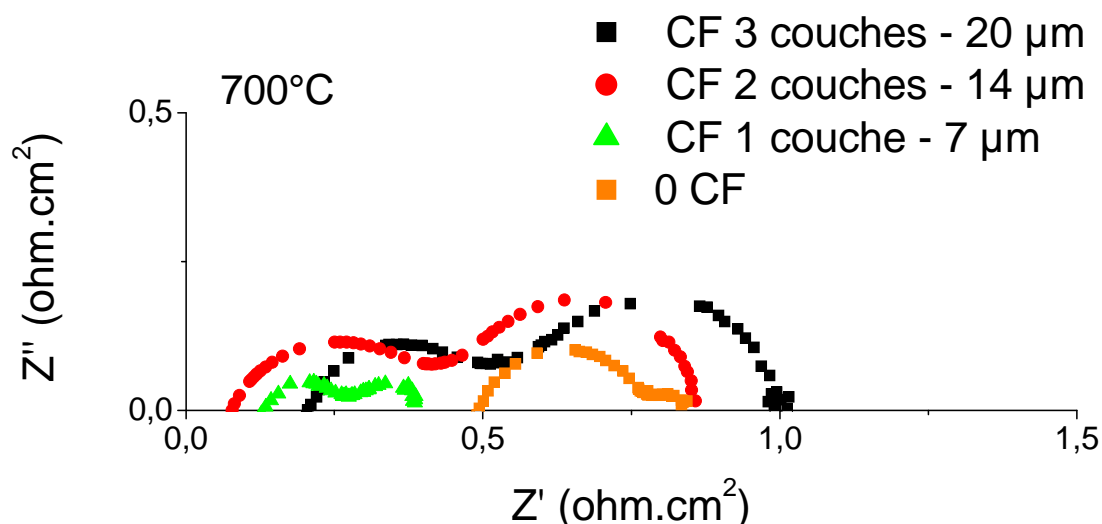


Figure V-17 : Digrammes de Nyquist de cellules symétrique anode support/CF/SSZ, avec différentes épaisseurs de couche fonctionnelle 50/50 (0, 1, 2 et 3 couches de 325 mesh). 700°C.

La Figure V-18 reprend les valeurs résistives des différentes contributions électrochimiques mises en jeu, dans la couche fonctionnelle 50/50, en fonction du nombre de couches déposées. La résistance de série diminue de $0,49 \text{ ohm.cm}^2$ pour l'échantillon sans couche fonctionnelle et se stabilise ensuite autour de $0,15 \text{ ohm.cm}^2$ quelle que soit l'épaisseur déposée. Les gros porogènes utilisés dans le support limitent vraisemblablement le volume réactionnel disponible et augmentent ainsi la résistance de série. La résistance R_1 , associée au transfert de charge semble trouver un optimum pour une épaisseur de 7 µm . Au-delà de cette épaisseur, les ions ont certainement à parcourir un chemin trop long pour accéder à l'électrolyte, ce qui augmente la résistance R_1 attribuée aux transferts de charges. Sans couche fonctionnelle, la conductivité est détériorée par les porogènes du support. D'où l'optimum observé pour R_1 . La résistance R_2 , associée à la dissociation des gaz augmente avec l'épaisseur de la CF. L'explication que l'on peut donner à cela est que la CF, peu poreuse comparée au support (25 contre 45%), limite l'accès des gaz. Par conséquent, il est préférable d'avoir une faible épaisseur de CF. Enfin l'ASR, qui est la somme des trois contributions explicitées précédemment, montre clairement un optimum pour une seule couche déposée, soit environ 7 µm . Chen et al qui ont optimisé l'épaisseur d'une CF sont arrivés à une épaisseur optimale de 5 µm et ont également observé de meilleures performances sans CF qu'avec une CF trop épaisse (Chen, 2008). Ces faibles valeurs d'épaisseur, comparées à ce qui est habituellement préconisé ($\sim 20 \text{ µm}$), sont expliquées par le fait qu'on utilise un support contenant de la 8YSZ, comme Chen et al. On aurait certainement trouvé une épaisseur optimale plus grande en prenant un support en NiO/3YSZ.

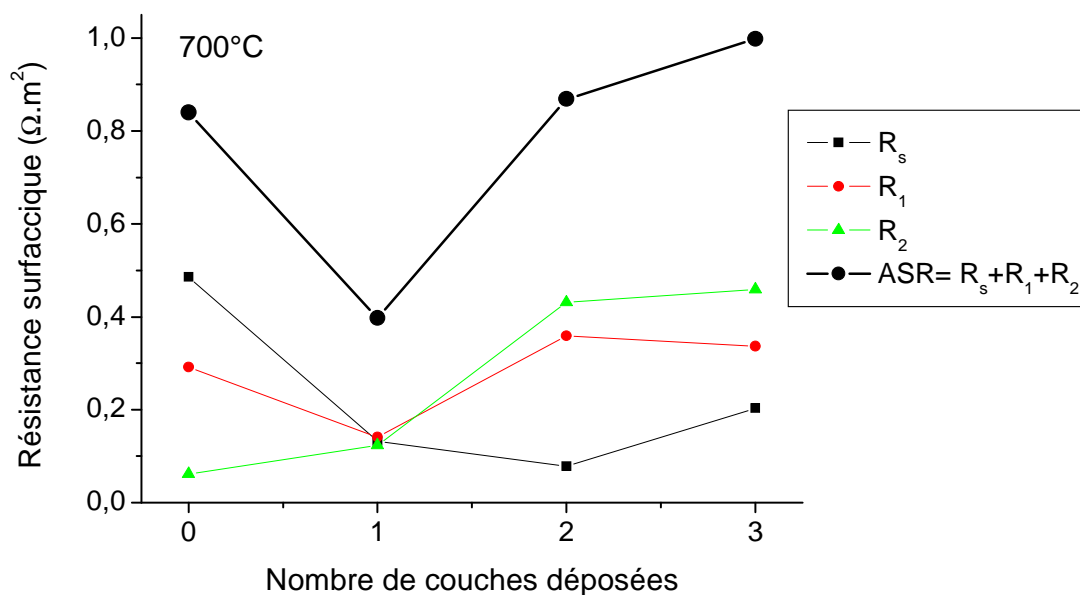


Figure V-18 : Résistances de série, résistances de polarisation, et ASR de la couche fonctionnelle 50/50 pour différentes épaisseurs (0, 1, 2 et 3 couches de 325 mesh) à 700°C.

Au final, la résistance de polarisation de la couche fonctionnelle anodique optimisée (50%^{pds} NiO / 50%^{pds} 8YSZ et 7 μm d'épaisseur) est de 0,34 ohm.cm² à 700°C et de 0,28 ohm.cm² à 800°C (sous Ar-2% H₂ - 3% H₂O). Primdahl et al ont reporté, pour un cermet Ni/8YSZ, une ASR de 0,14 ohm.cm² à 1000°C (sous H₂ - 3% H₂O) (Primdahl, 1997).

V.4 Réactivité à l'interface CGO/SSZ

Le cofrittage de la cellule complète impose une température élevée de 1350°C. Cette température entraîne malheureusement une réactivité chimique entre les couches d'électrolyte, la couche barrière de CGO et la cathode Nd₂NiO₄. Pour observer cette réactivité, des comprimés de mélange de poudres Nd₂NiO₄-CGO et SSZ-CGO ont été frittés à 1350°C-3h puis caractérisés par DRX. Le traitement thermique d'un mélange Nd₂NiO₄-CGO crée des phases d'oxyde de cérium dopé au néodyme Ce_{1-x}Nd_xO_{2-δ}, qui peut être utilisé comme électrolyte (Fu, 2010) et de l'oxyde de nickel qui est un semi conducteur (Hakim, 2009). Cette interface ne présente donc, a priori, aucune phase néfaste à la conductivité des ions O²⁻. Le mélange SSZ-CGO a été testé de la même manière. Les mesures DRX ont montré la présence de la phase de type pyrochlore CeZrGd₂O₇ connue pour ses propriétés résistives

(Ferchaud, 2011), (Luebbe, 2009) et qui est donc néfaste à la conductivité des ions O^{2-} . Un profil EDS a été réalisé à l'interface CGO-SSZ sur un comprimé bicouche de SSZ-CGO à l'aide d'un MEB FEG. Il est présenté en Figure V-19. Compte tenu du diamètre de la poire d'émission, qui est de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$, on peut estimer l'épaisseur de cette phase entre 1 et $2\text{ }\mu\text{m}$.

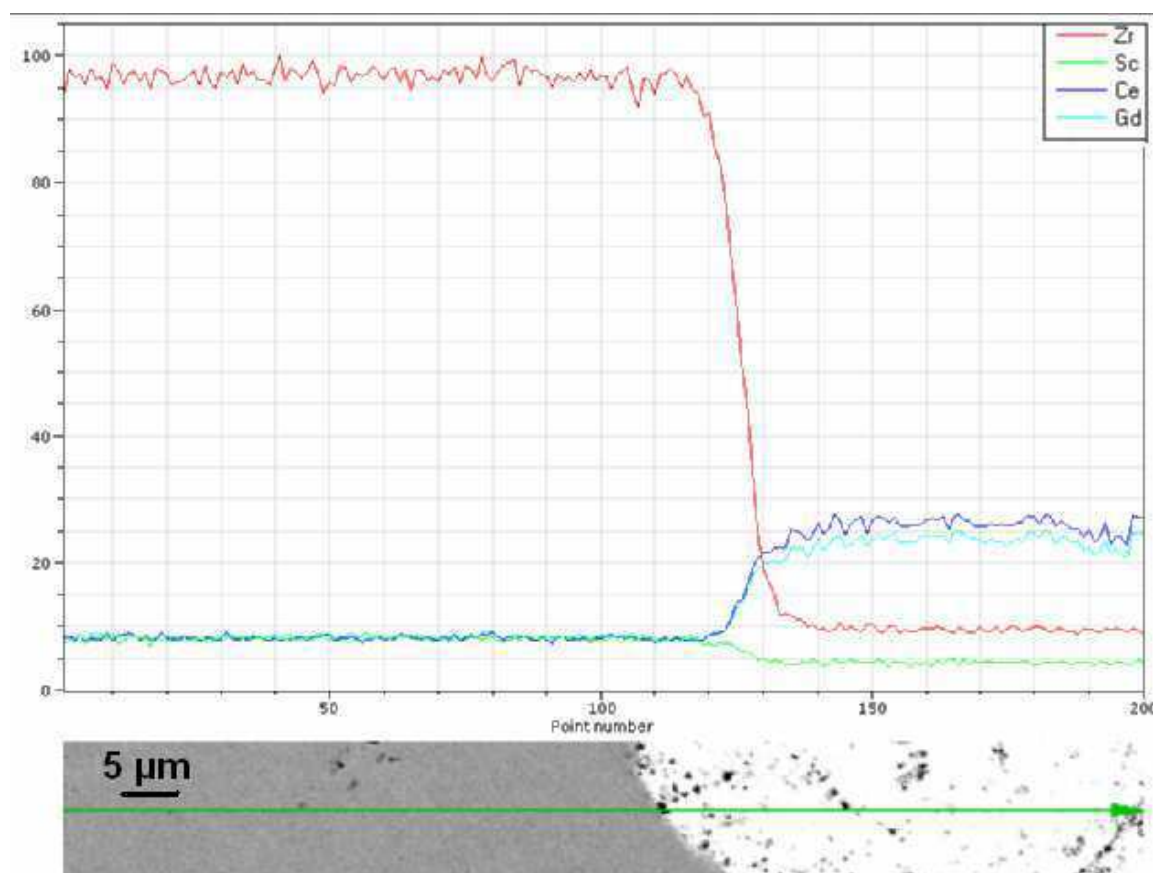


Figure V-19 : Profil de concentration de l'interface SSZ (droite) – CGO (gauche), réalisé à 8 keV. Analyse EDS au MEB FEG.

L'influence de cette phase sur la conductivité a été étudiée. Pour cela des échantillons symétriques CGO/SSZ/CGO ont été réalisés. Des pastilles de SSZ de 2 mm d'épaisseur et de 10 mm de diamètre ont été obtenues par compaction. Une couche d'encre de CGO a été déposée sur chaque face à l'aide d'un pinceau avec une épaisseur de l'ordre de $30\text{ }\mu\text{m}$. Puis l'échantillon a été cofritté à 1350°C -3h. La conductivité de l'échantillon est reportée en Figure V-20. Comme on le voit sur cette figure, la conductivité du multicouche CGO/SSZ/CGO commence à se détériorer à 700°C ; à cette température les conductivités de SSZ et de CGO/SSZ/CGO divergent.

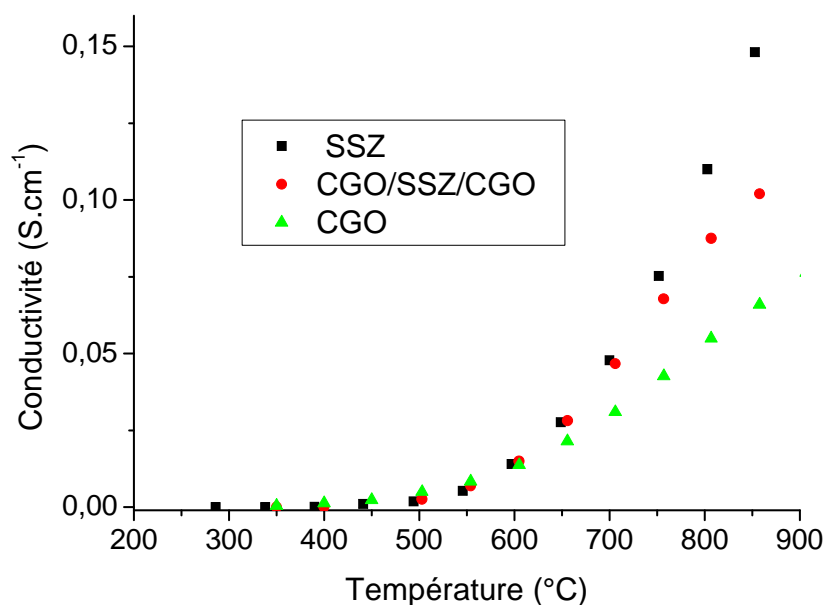


Figure V-20 : Conductivité d'un tricoche CGO/SSZ/CGO, de CGO et de SSZ en fonction de la température.

A partir de ces mesures, il a été possible de déterminer la résistance de l'interface CGO/SSZ notée R_i . Ces valeurs sont reportées dans la Figure V-21. Pour la gamme de température étudiée, la résistance de l'interface est environ 100 fois plus grande que la résistance d'un électrolyte de 10 μm d'épaisseur (et de 10 mm de diamètre). Nguyen et al ont étudié l'interface CGO/SSZ pour déterminer la température optimale de frittage du CGO sur un électrolyte de SSZ dense et ils ont aussi mesuré la résistance de l'interface après un frittage à haute température. Les valeurs de résistance qu'ils ont obtenus sont reportées dans la Figure V-21. Elles sont encore plus grandes que celles mesurées dans ce travail. Cela peut être dû à leur protocole de fabrication d'échantillons qui ne sont pas réalisés par cofrittage mais par frittage contraint. Selon eux, le CGO aurait une mauvaise adhésion sur l'électrolyte.

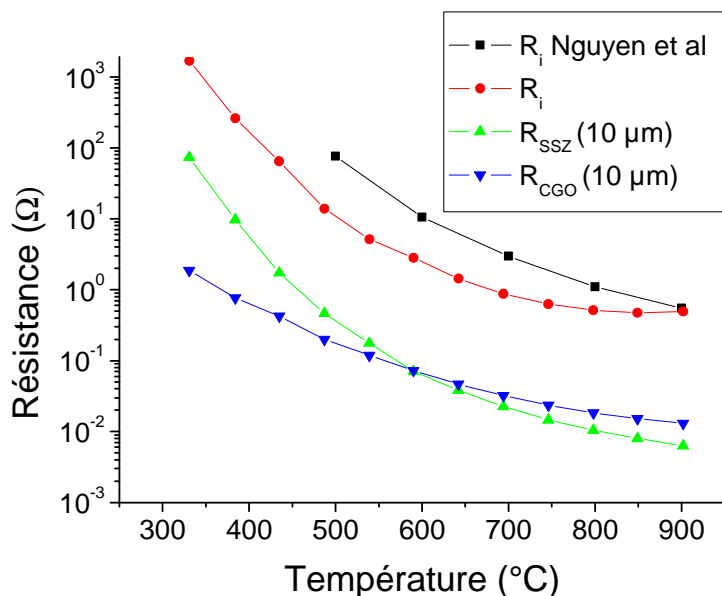


Figure V-21 : Résistance de l'interface CGO/SSZ et comparaison avec la résistance d'un d'électrolyte de 10 μm d'épaisseur (SSZ et CGO).

Quoi qu'il en soit, on trouve, à 700°C, une résistance surfacique de l'interface égale à 1.9 ohm.cm². Cette résistance aura un fort impact sur les performances globales de la cellule, qui seront alors sensiblement réduites.

V.5 La cathode

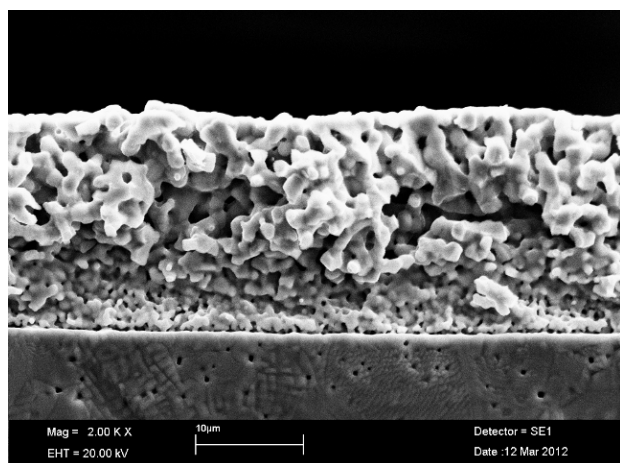
Les travaux de caractérisation et d'optimisation de la cathode se sont déroulés en deux étapes. La première étape a consisté à déterminer quelle était la poudre calcinée, entre 950 et 1150°C, la mieux adaptée à un frittage à 1350°C-3h, en terme de performances électrochimiques. La deuxième a consisté à optimiser le taux de porogènes de petite taille (cf Chapitre IV) à incorporer à la poudre sélectionnée.

V.5.1 Préparation des échantillons

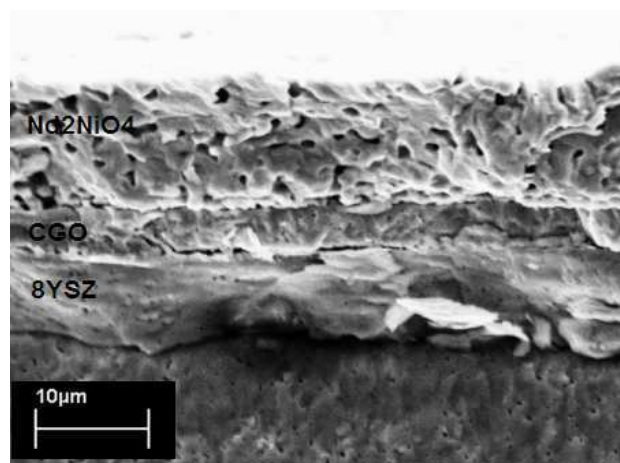
Les échantillons utilisés pour l'étude électrochimique de la cathode sont aussi des cellules symétriques Nd₂NiO₄ / CGO / YSZ / CGO / Nd₂NiO₄, où CGO est la barrière de diffusion (cf chapitre I). La cathode et le CGO sont déposés par sérigraphie. La cathode est déposée avec le l'écran 125 mesh en deux couches et présente une épaisseur de l'ordre de 15 μm après frittage. Le CGO est déposé en une couche avec l'écran 325 mesh pour une épaisseur de l'ordre de 3 à 5 μm après frittage. Pour ces essais, deux types d'échantillons ont été utilisés :

- Des cellules symétriques conventionnelles où la cathode et la couche barrière de CGO ont été frittées de part et d'autre d'un électrolyte 8YSZ dense. On effectue donc un frittage contraint. Ces échantillons ont été utilisés pour effectuer un choix de poudre calcinée pour le cycle de frittage 1350°C-3h employé.
- Des cellules symétriques où la cathode et la couche barrière ont été cofrittées de part et d'autre d'un électrolyte de 8YSZ coulé en bande et cru. Ces échantillons ont été utilisés pour l'optimisation microstructurale par ajout de porogènes de la cathode. On reproduit ainsi approximativement la microstructure de cathode qu'on a dans le cas d'un cofrittage de cellule complète.

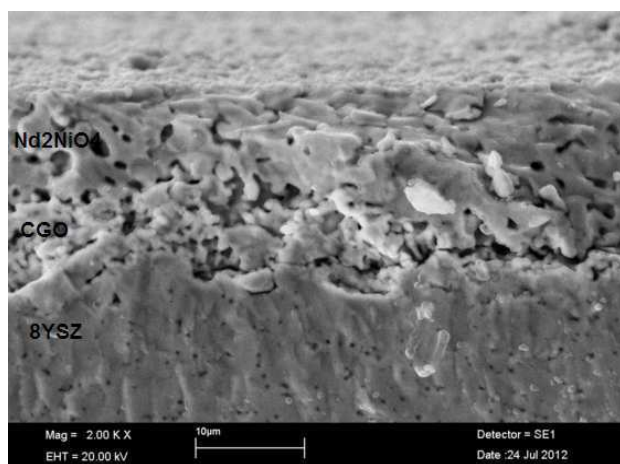
Les microstructures de cathodes obtenues en frittage sur un électrolyte dense (frittage contraint) et en cofrittage sont présentées en Figure V-22 (a) et (b), avec la poudre Nd_1000 (calcinée à 1000°C-1h, $\text{Ø}^{\text{BET}} = 500 \text{ nm}$). On observe que la porosité est nettement plus élevée lorsqu'on effectue un frittage contraint. Pour ne pas obtenir une trop grande porosité, il est donc indispensable d'utiliser des échantillons cofrittés afin de caractériser la microstructure que l'on obtient réellement dans le cas d'un cofrittage. Ces échantillons cofrittés ont posé de nombreux problèmes de délamination, aux interfaces CGO/8YSZ notamment, du fait d'une différence de vitesse de déformation trop élevée entre ces couches. Cette différence de vitesse de déformation $\Delta \dot{\epsilon}_{8\text{YSZ}-\text{CGO}}$ est plus grande que le différentiel $\Delta \dot{\epsilon}_{\text{SSZ}-\text{CGO}}$, qui ne pose pas ces problèmes de délamination lors du cofrittage d'une cellule complète. La poudre de CGO a donc été calcinée à 1000°C-1h afin de réduire sa réactivité au frittage et par conséquent le différentiel $\Delta \dot{\epsilon}_{8\text{YSZ}-\text{CGO}}$. Malgré cela, l'adhésion de la cathode n'était toujours pas parfaite, mais l'interface a été nettement améliorée (Figure V-22 (c)). Les cellules sont partiellement délaminées ici et là mais sont globalement utilisables. Les mesures de résistance de série n'ont pas pu être exploitées du fait de ces délaminations, mais les résistances de polarisation ont tout de même pu être analysées.



(a) Cellule symétrique conventionnelle obtenue par frittage contraint sur 8YSZ dense



(b) Cellule symétrique cofrittée sur une bande de 8YSZ. Nombreuses zones de délamination.



(c) Cellule symétrique cofrittée sur une bande de 8YSZ et avec la poudre de CGO calcinée à 1000°C-1h.

Figure V-22 : Microstructures de cathodes obtenues en frittage contraint (a) et en co-frittage à 1350°C-3h (b). (c) : co-frittage à 1350°C-3h avec la poudre de CGO_1000. La poudre de matériau de cathode utilisée est la Nd_1000.

Cependant, il n'a pas été possible, comme pour l'anode, de reproduire exactement la microstructure issue du cofrittage mais juste de s'en approcher le plus possible. En effet, le retrait d'une bande 8YSZ (23%) est plus grand que celui d'une bande de NiO/YSZ (19%) pour un frittage à 1350°C-3h. La microstructure de la cathode de ces échantillons sera donc plus dense que celle de la cellule complète.

Comme dit précédemment, la première étape d'optimisation a consisté à choisir la meilleure poudre calcinée de Nd_2NiO_4 . Ce choix a été réalisé avec des essais sur des cellules

symétriques conventionnelles frittées sur électrolytes denses. Il n'aurait peut-être pas été le même avec des cellules symétriques cofrittées, compte tenu de l'écart de porosité.

L'optimisation de cette cathode s'est poursuivie par le choix d'un taux de porogène à incorporer. Les porogènes de petites tailles (PMMA 0,4 μm), qui ont montré leur intérêt en terme de microstructure dans le chapitre II et en terme de surface libre dans le chapitre IV, ont posé des problèmes. Ils étaient solubles dans le terpinéol utilisé comme solvant dans l'encre, leur petite taille facilitant d'autant plus leur dissolution. Ils ont été remplacés par le noir de carbone. Le noir de carbone est inutilisable dans le cas des comprimés car il réagit avec le Nd_2NiO_4 (cf chapitre IV), mais son utilisation est possible sur des dépôts minces où sa dégradation est plus facile que dans un comprimé. Ce porogène présente une taille de particule très petite de 50 nm (Figure V-23) et forme des agglomérats non sphériques de l'ordre du μm .

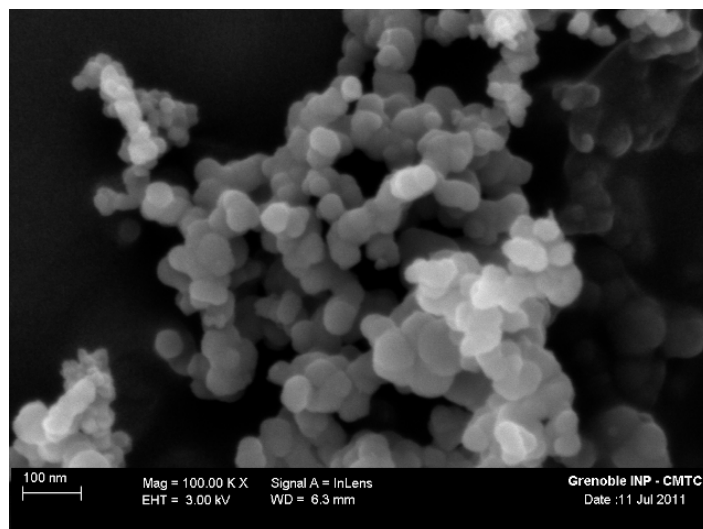


Figure V-23 : Noir de carbone. Alpha Aesar, H30253 Carbon black, Super P® Conductive, 99+%.

L'hypothèse a été faite qu'il s'intercale entre les particules en restant sous sa forme agglomérée. Cette hypothèse a été validée après observations des microstructures de cathodes obtenues avec ajout de ces porogènes présentées en V.5.4.

V.5.2 Diagrammes types

Les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique, sur la cathode, ont été réalisés sous air. Un diagramme type est présenté en Figure V-24. Le diagramme a été modélisé avec le circuit équivalent présenté également en Figure V-24. Une inductance a été ajoutée en amont du circuit modélisé pour les mêmes raisons que précédemment dans le cas de l'anode. Chaque

diagramme est généralement composé de trois arcs de cercles. Le premier arc de cercle, à haute fréquence (HF), présente une fréquence caractéristique de 1,4 kHz. Le deuxième, à moyenne fréquence (MF), présente une fréquence caractéristique de 60 Hz. Le troisième, à basse fréquence (BF), présente une fréquence caractéristique de 0,4 Hz. La première contribution (HF) diminue avec l'augmentation de la température, jusqu'à disparaître à partir de 800°C, alors que des variations moins marquées ont été observées pour les contributions à BF et MF. Cette contribution électrochimique à HF est donc vraisemblablement la conséquence d'un phénomène thermiquement activé. En accord avec les observations de Mauvy et al, il s'agit certainement d'un phénomène de transfert de charges (ions O^{2-} et électrons confondus) (Mauvy, 2006), (Lalanne, 2008). En accord avec les mêmes auteurs, les deux autres contributions MF et BF ont été attribuées à des phénomènes gazeux se produisant lors de la dissociation de l'oxygène. Mauvy et al ont différenciés deux contributions basses fréquences BF^+ et BF^- . Ils expliquent la première contribution par un transfert de charge localisé à l'interface électrode/gaz et la deuxième par la dissociation de l'oxygène dans le matériau d'électrode (Mauvy, 2006).

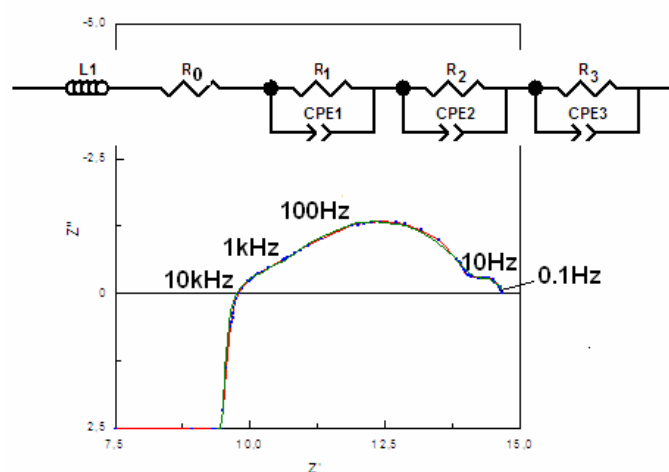


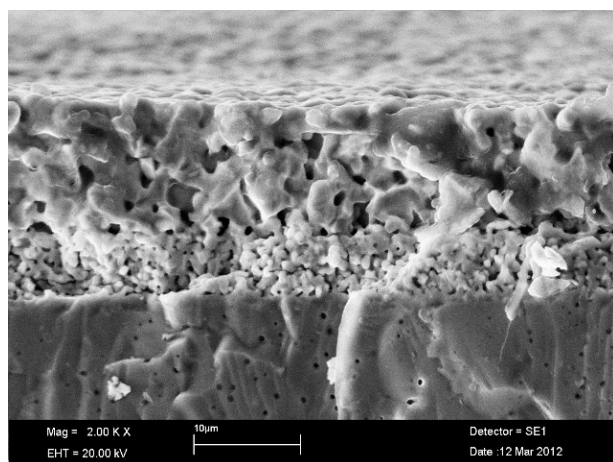
Figure V-24 : Diagramme de Nyquist d'une cellule symétrique $Nd_2NiO_4/CGO/8YSZ/CGO/Nd_2NiO_4$ mesuré à 700°C. La poudre utilisée est la Nd_1000. La cathode est frittée sur le support de 8YSZ dense à 1350°C-3h (unité : Ω).

V.5.3 Choix de la poudre

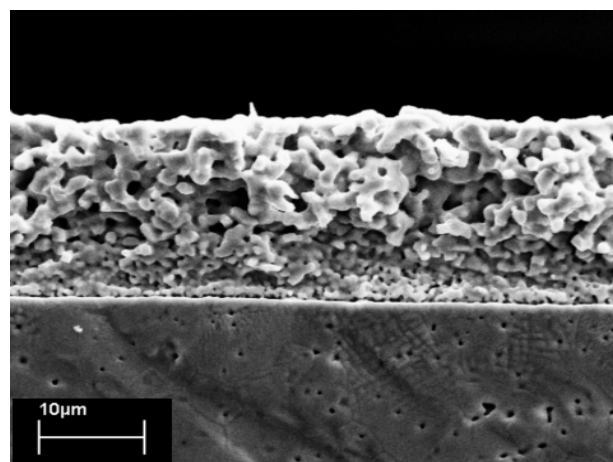
Des cellules symétriques ont été réalisées avec toutes les poudres de Nd_2NiO_4 calcinées entre 950°C et 1150°C. Les cathodes ont été déposées par sérigraphie (\varnothing 10 mm) sur les disques de 8YSZ dense (\varnothing 16 mm), puis frittées à 1350°C-3h. Les microstructures des cathodes ainsi obtenues sont présentées en Figure V-25. A part pour la cathode réalisée à partir de la poudre

brute qui présente une microstructure très dense, toutes les autres microstructures sont similaires. La température de calcination de la poudre, entre 950 et 1150°C, n'a donc que très peu d'impact sur la microstructure après un frittage à 1350°C-3h. Il n'est donc pas possible, à partir de ces micrographies, de choisir une poudre en particulier.

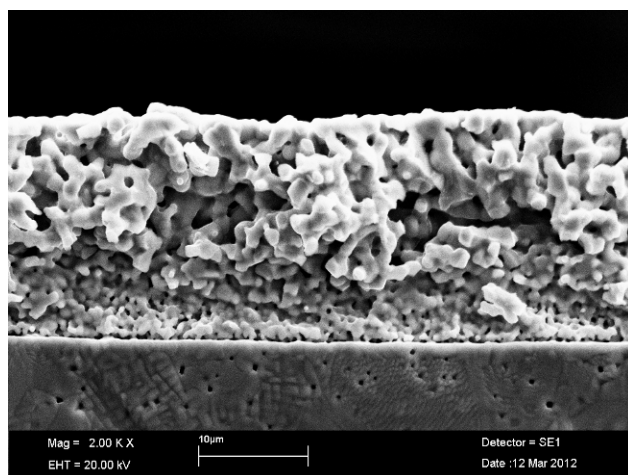
On remarque aussi nettement l'effet du frittage contraint par rapport au frittage libre sur la microstructure. La microstructure obtenue en frittage contraint avec la poudre Nd_1000 présentée ici en Figure V-25 est nettement plus poreuse, que celle présentée en Figure II-12 après le même cycle de frittage (1350°C-3h) en frittage libre.



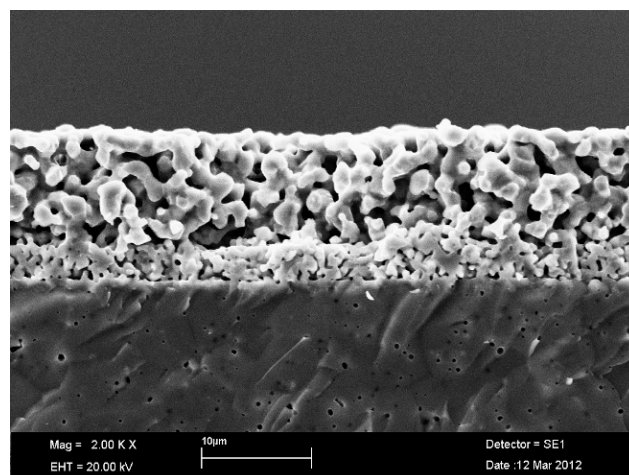
Nd_Brut



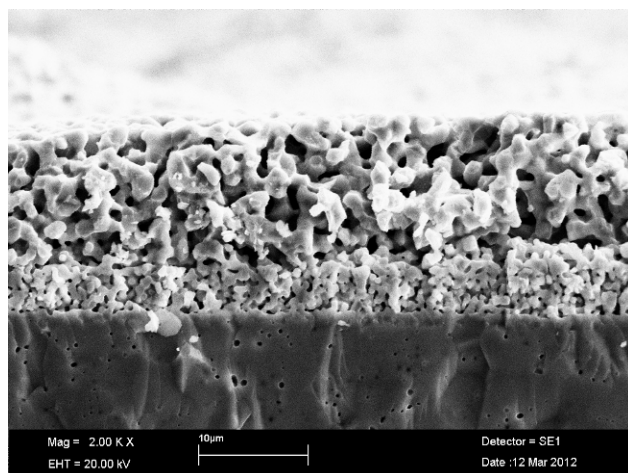
Nd_950



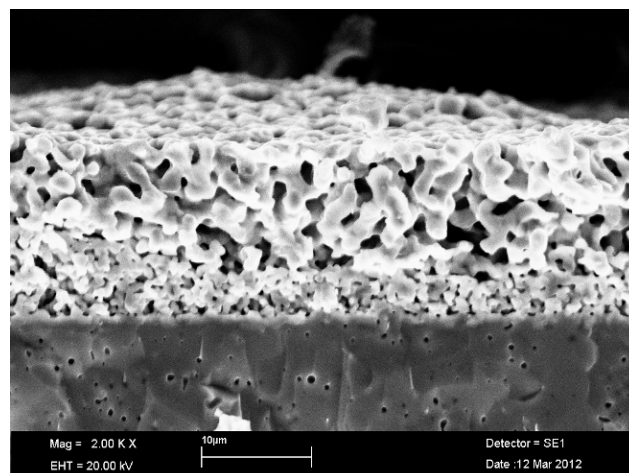
Nd_1000



Nd_1050



Nd_1100



Nd_1150

Figure V-25 : Microstructures de cathodes avec une couche barrière de CGO obtenues, à partir des différents poudres de Nd_2NiO_4 , en frittage contraint sur un disque de 8YSZ dense. 1350°C-3h. Les chiffres correspondent aux températures de calcination de la poudre de Nd_2NiO_4

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont également été réalisées. Les diagrammes obtenus pour chaque poudre sont montrés en Figure V-26. Comme on peut le voir sur cette figure, l'allure des diagrammes est la même quelle que soit la poudre calcinée. Ces diagrammes sont tous composés des trois arcs de cercle comme celui présenté en V.5.2 et sont presque superposables. Cela est cohérent avec les micrographies de la Figure V-25.

On observe aussi de grosses variations dans la résistance de série entre 1,9 et 4,3 ohm.cm^2 . Cela vient probablement du fait que l'échantillon n'est jamais positionné exactement de la même façon et l'épaisseur de la cathode testée (15 μm) ne permet vraisemblablement pas une bonne répartition du courant. Ce problème était inexistant avec les anodes puisque le support de 300 μm permettait une très bonne répartition du courant et donc une bonne interprétation des résistances de série. Il ne sera donc pas possible d'analyser correctement les variations de résistances de série enregistrées du côté cathodique. Cependant on remarque que ces résistances de séries sont globalement très élevées. Cela s'explique surtout par la réactivité chimique à l'interface CGO/SSZ mis en évidence en V.4. Ces résistances de série sont bien supérieures à la résistance surfacique de l'électrolyte (1 ohm.cm^2 pour 150 μm d'épaisseur) et baissent drastiquement les performances de la cathode.

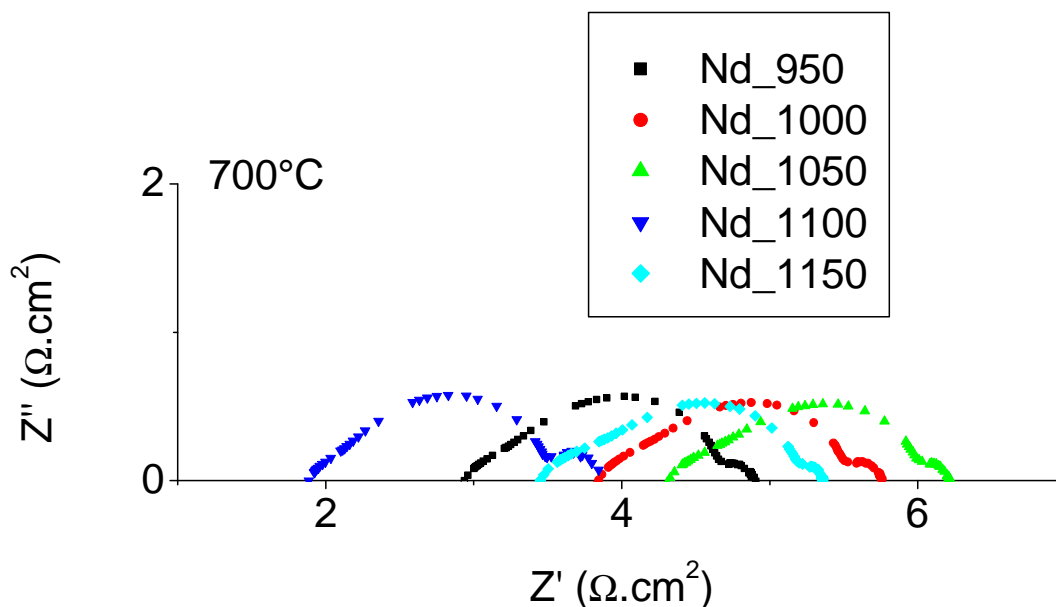


Figure V-26 : Diagramme de Nyquist de cellules symétrique $\text{Nd}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}/8\text{YSZ}/\text{CGO}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ mesuré à 700°C selon la poudre calcinée employée. La cathode est frittée sur le support de 8YSZ dense à 1350°C-3h.

En revanche, les résistances de polarisation peuvent être discutées. L'évolution des résistances de polarisation des différents échantillons réalisés à partir des différentes poudres calcinées

est représentée en Figure V-27. Comme on peut le voir sur cette figure, les résistances de polarisation enregistrées sont quasiment les mêmes et suivent la même tendance (décroissance avec la température).

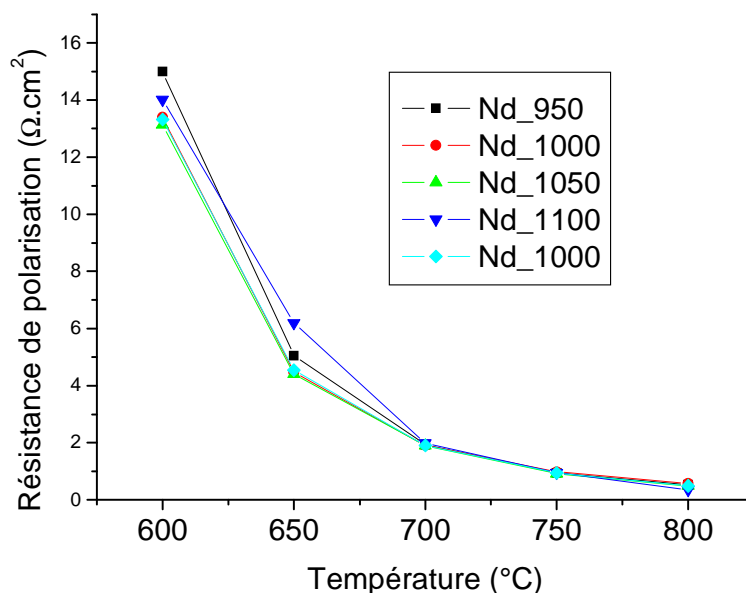


Figure V-27 : Variations des résistances de polarisation, en fonction de la température, des cellules symétriques $\text{Nd}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}/8\text{YSZ}/\text{CGO}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ selon la poudre calcinée employée. La cathode est frittée sur le support de 8YSZ dense à 1350°C-3h.

Pour la suite de l'étude, la poudre Nd_1000 a été sélectionnée puisque c'est elle qui a été retenue dans la modélisation (chapitre IV). A noter que les mêmes essais ont été réalisés avec un frittage à 1200°C-6h et des différences ont été observées dans les microstructures et les R_p , une poudre optimale se démarquant des autres, la Nd_1000. Ces résultats ne sont pas présentés car ils n'ont pas d'utilité compte tenu de la température de frittage employée.

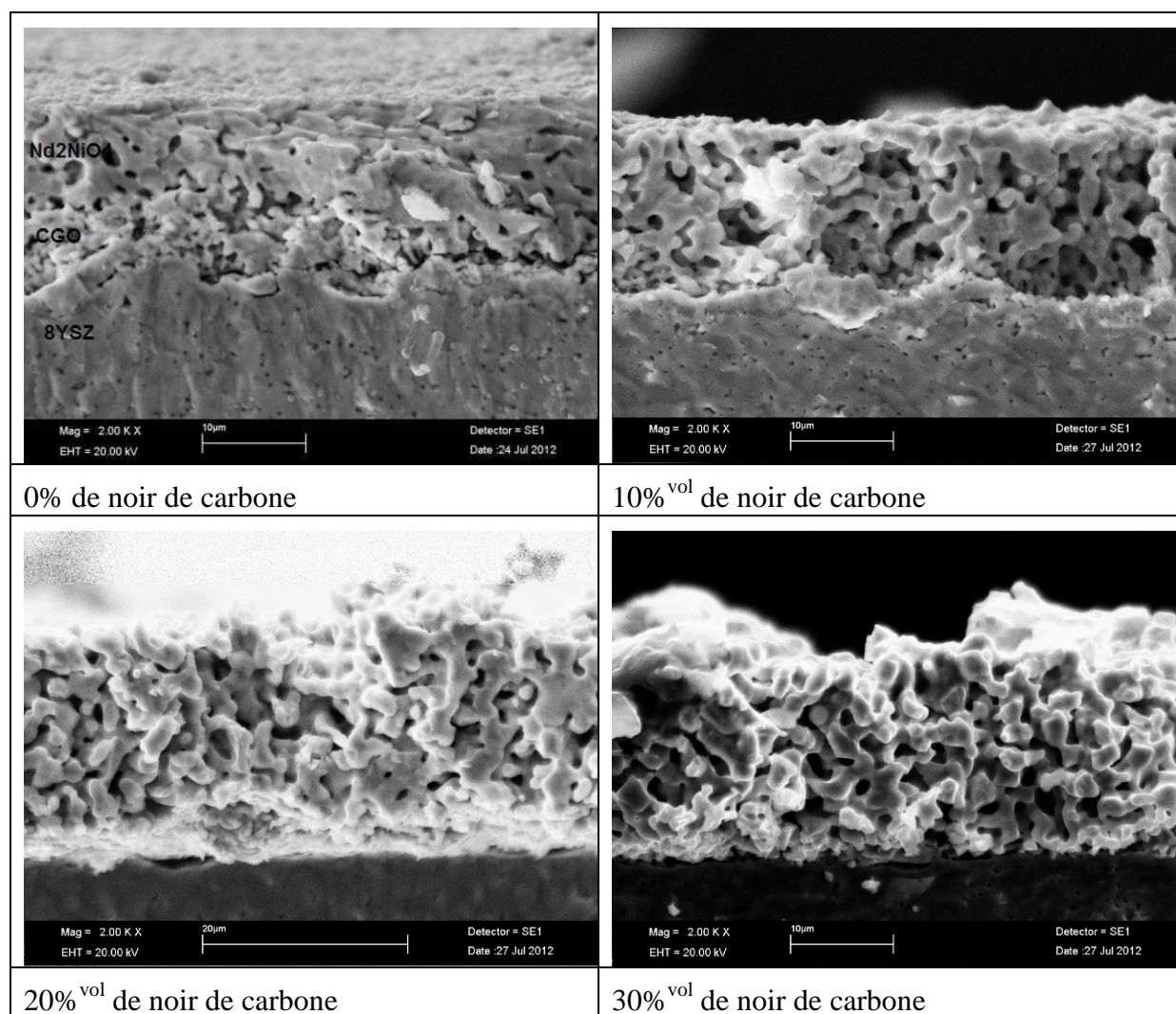
V.5.4 Optimisation du taux porogènes

A partir de la poudre Nd_1000, la suite de l'optimisation a consisté à déterminer le taux adéquat de porogène de petite taille (noir de carbone, Figure V-23) à incorporer dans la cathode de manière à augmenter sa porosité. Trois encres contenant 10, 20 et 30% en volume de porogène ont été élaborées. Ces encres ont été sérigraphiées sur les disques de 8YSZ crus, sur lesquels une couche de CGO_1000 a été préalablement sérigraphiée. Puis l'ensemble a été cofritté à 1350°C-3h. La Figure V-28 présente les microstructures des cathodes obtenues. On voit un net effet des porogènes sur la microstructure de la cathode qui gagne en porosité. La

porosité n'a pas pu être déterminée expérimentalement, compte tenu de la très petite taille des échantillons. Comme expliqué précédemment, le porogène utilisé ne correspond pas à celui utilisé en modélisation (bille de PMMA de 0,4 μm), mais il semble avoir un effet similaire sur la microstructure, comme s'il s'arrangeait en agglomérats de même taille que la taille des particules de Nd₁₀₀₀. On développe ainsi une porosité homogène entre les grains de Nd₂NiO₄.

Le procédé de cofrittage utilisé ici (Nd₂NiO₄/CGO/8YSZ/CGO/Nd₂NiO₄) permet de recréer une microstructure de cathode très proche de celle qu'on obtient par cofrittage de la cellule complète. La Figure V-29 présente la microstructure d'une cathode, préparée avec 20%^{vol} de noir de carbone, obtenue par cofrittage de la cellule complète à 1350°C-3h. Cette microstructure est très proche de celle présentée en Figure V-28.

On observe également des zones de délamination aux interfaces 8YSZ/CGO et Nd₂NiO₄/CGO (Figure V-28). Les échantillons sont donc loin d'être parfaits et cela a une influence sur leurs réponses électrochimiques (R_s et peut-être aussi R_p). Il n'a pas été possible de tirer de ces essais des résultats vraiment quantitatifs. En revanche, des différences assez marquées ont été observées entre les échantillons et il a été possible de comparer leurs réponses électrochimiques.



**Figure V-28 : Microstructures de cathodes obtenues, à partir de la poudre Nd_1000, avec différent taux de porogène (noir de carbone), par cofrittage sur un disque cru de 8YSZ coulé en bande.
Frittage : 1350°C-3h.**

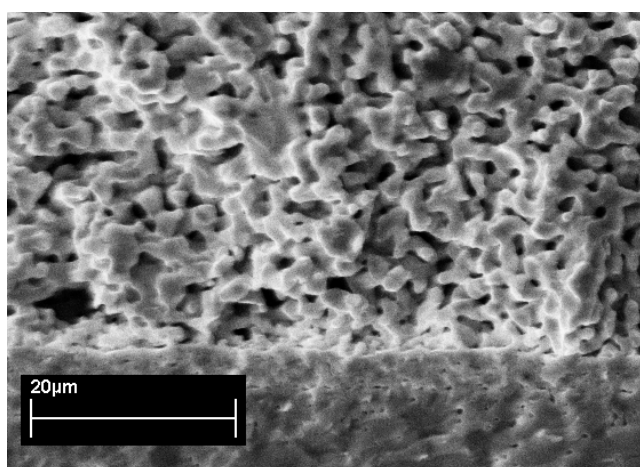


Figure V-29 : Microstructure de cathode, préparée avec 20%^{vol} de noir de carbone, obtenue par cofrittage de la cellule complète à 1350°C-3h.

Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur les cellules symétriques présentées en Figure V-28. Sur cette figure on observe clairement l'effet bénéfique du porogène sur la résistance de polarisation de la cathode qui est divisée par un facteur 2 pour les cathodes ayant été élaborées avec des porogènes. Les diagrammes obtenus sont présentés en Figure V-30. Tous les diagrammes sont composés de deux arcs de cercle qu'on notera 1 (HF) et 2 (BF). La deuxième contribution R_2 est largement prédominante et masque en partie la première R_1 .

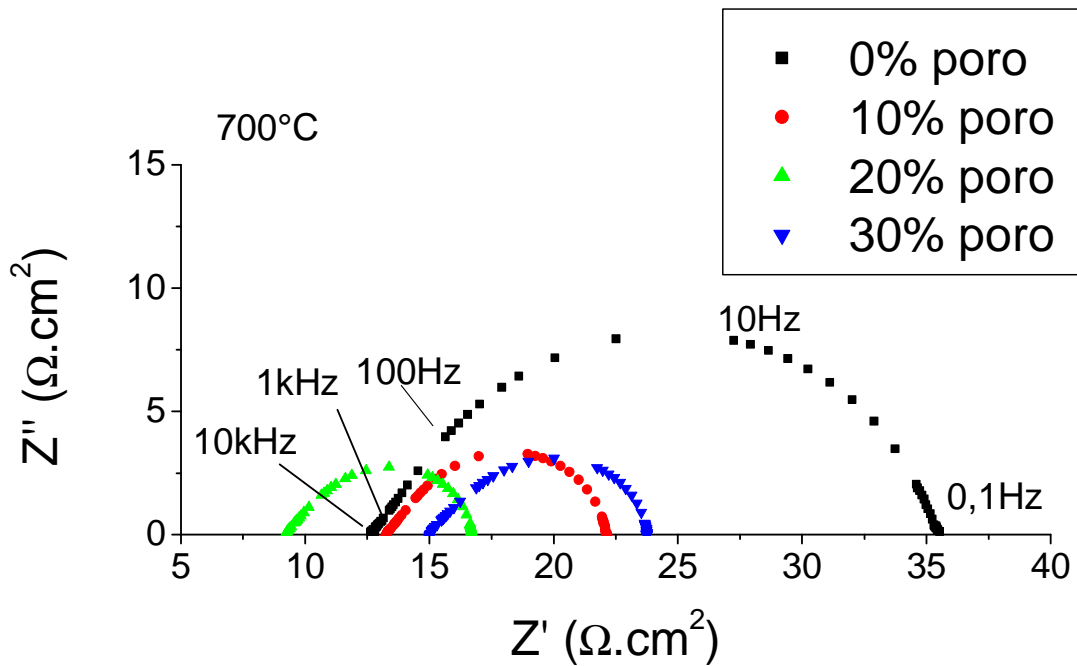


Figure V-30 : Diagramme de Nyquist de cellules symétriques cofrittées $\text{Nd}_2\text{NiO}_4/\text{CGO}/8\text{YSZ}/\text{CGO}/\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ mesuré à 700°C avec différents taux de porogènes (noir de carbone).

La première contribution R_1 à 10^4 - 10^3 Hz est associée à des phénomènes de transferts de charge. On remarque qu'elle ne varie quasiment pas d'un échantillon à l'autre. La deuxième contribution R_2 à 10^2 - 10^1 Hz est associée à un phénomène de dissociation de gaz. Cette dernière contribution masque sans doute la troisième contribution observée en Figure V-24.

L'évolution des résistances de chacune des deux contributions, en fonction du taux de porogène, est présentée en Figure V-31. La résistance due au transfert de charge est quasiment constante et semble insensible à la microstructure. La résistance associée à la dissociation de l'oxygène varie fortement. Elle décroît de $22 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ à environ $7\text{-}9 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ pour les échantillons contenant des porogènes. Cette deuxième contribution semble trouver un optimum pour une proportion de 20% en volume de porogène. La résistance de polarisation,

qui est la somme des deux précédentes, présente la même allure que R_2 avec un minimum peu marqué pour 20% en volume de porogène. Ces 20% en volume de porogène correspondent au maximum de surface libre déterminé par modélisation (cf chapitre IV).

Cependant, ces résultats sont à considérer avec précaution compte tenu de la médiocre qualité des échantillons employés. Le temps a également manqué pour vérifier la reproductibilité des résultats. De plus, la porosité des échantillons étant impossible à mesurer, on ne peut pas affirmer qu'on a là un bon accord modélisation/expérience.

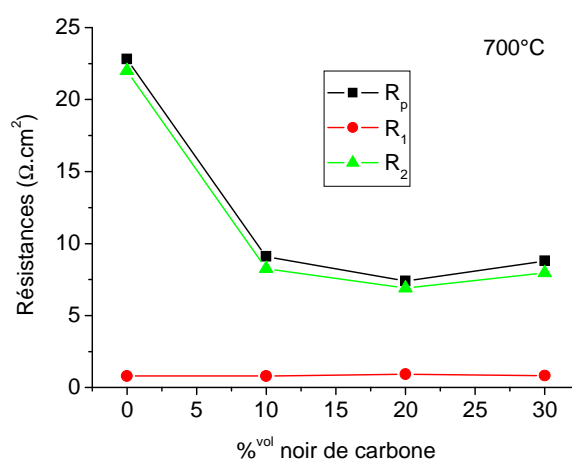


Figure V-31 : Evolution de la résistance de polarisation, et des deux contributions électrochimiques observées (HF et BF) en fonction du taux de porogène à 700°C.

L'optimisation de la cathode s'est arrêtée là. La suite logique, après avoir vérifié la reproductibilité des résultats expérimentaux précédents, aurait été de trouver l'épaisseur optimale de la cathode afin de réduire sa résistance de polarisation, qui est à l'heure actuelle de $7,4 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$. A titre comparatif une résistance de $0,27 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ a pu être obtenue très facilement avec la poudre Nd_2NiO_4 brute, frittée à 1100°C -3h en frittage contraint, et avec une épaisseur de $25 \mu\text{m}$ (Figure V-32). Cependant, on comparant la taille de grain de cette microstructure « idéale », qui est de l'ordre du micron, à celles des microstructures présentées en Figure V-28 ($> 3 \mu\text{m}$), il semble difficile de penser pouvoir faire une cathode aussi performante en frittant à 1350°C -3h, même avec l'usage de porogènes. En effet, la température de frittage élevée qui est employée entraîne un grossissement important de la taille de grain. Ce grossissement est d'un facteur 6 pour la poudre Nd_1000 (cf chapitre IV.6.2) et il réduit d'autant la surface libre de la cathode. Il ne sera pas possible de rattraper cet écart en augmentant l'épaisseur de la cathode puisque la réaction électrochimique se déroule dans un volume proche de l'interface électrode/électrolyte. Il est connu qu'une

épaisseur supérieure à une épaisseur optimale de l'ordre de 30 à 40 μm conduit à des problèmes de diffusion de gaz et de perte de charge dans le ou les réseau(x) conducteur(s) (Haanappel, 2005).

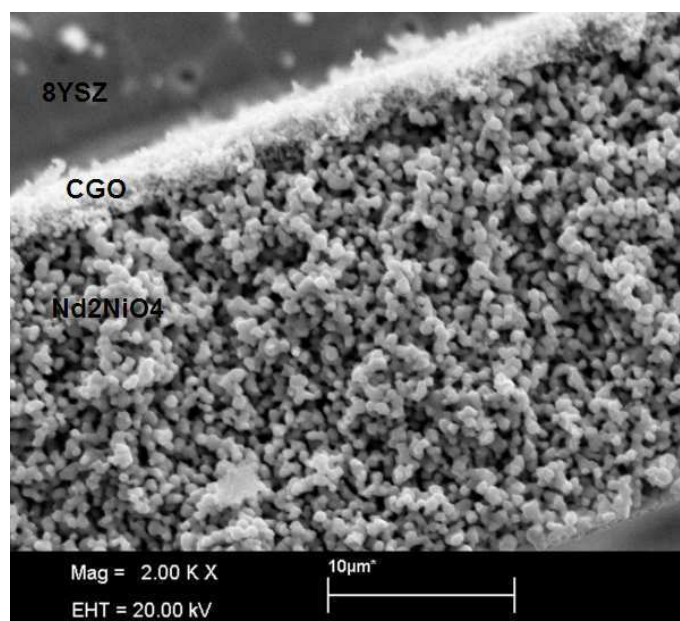


Figure V-32 : Microstructure de cathode Nd_2NiO_4 obtenue par frittage contraint à 1100°-3h .

Finalement, on voit apparaître ici un critère important pour le matériau de cathode, non pris en compte au départ dans cette perspective de cofrittage: sa capacité à se consolider sans densifier. Un matériau de cathode favorisant un frittage par diffusion en surface serait donc préférable pour réaliser un cofrittage

V.6 Réalisation d'une cellule complète et estimation de ses performances

Une cellule complète de 40 mm de diamètre comprenant toutes les optimisations électrochimiques présentées dans ce dernier chapitre a été réalisée. Le procédé utilisé est celui décrit en Figure I-25. Une photographie MEB et une photo macroscopique de la cellule sont présentées en Figure V-33 et Figure V-34. Comme on peut le voir, il a été possible d'obtenir une cellule rigoureusement plane et exempte de défauts, grâce à une charge de 20 g, quatre fois supérieure à celle utilisée pour la cellule prototype présentée dans le chapitre III.

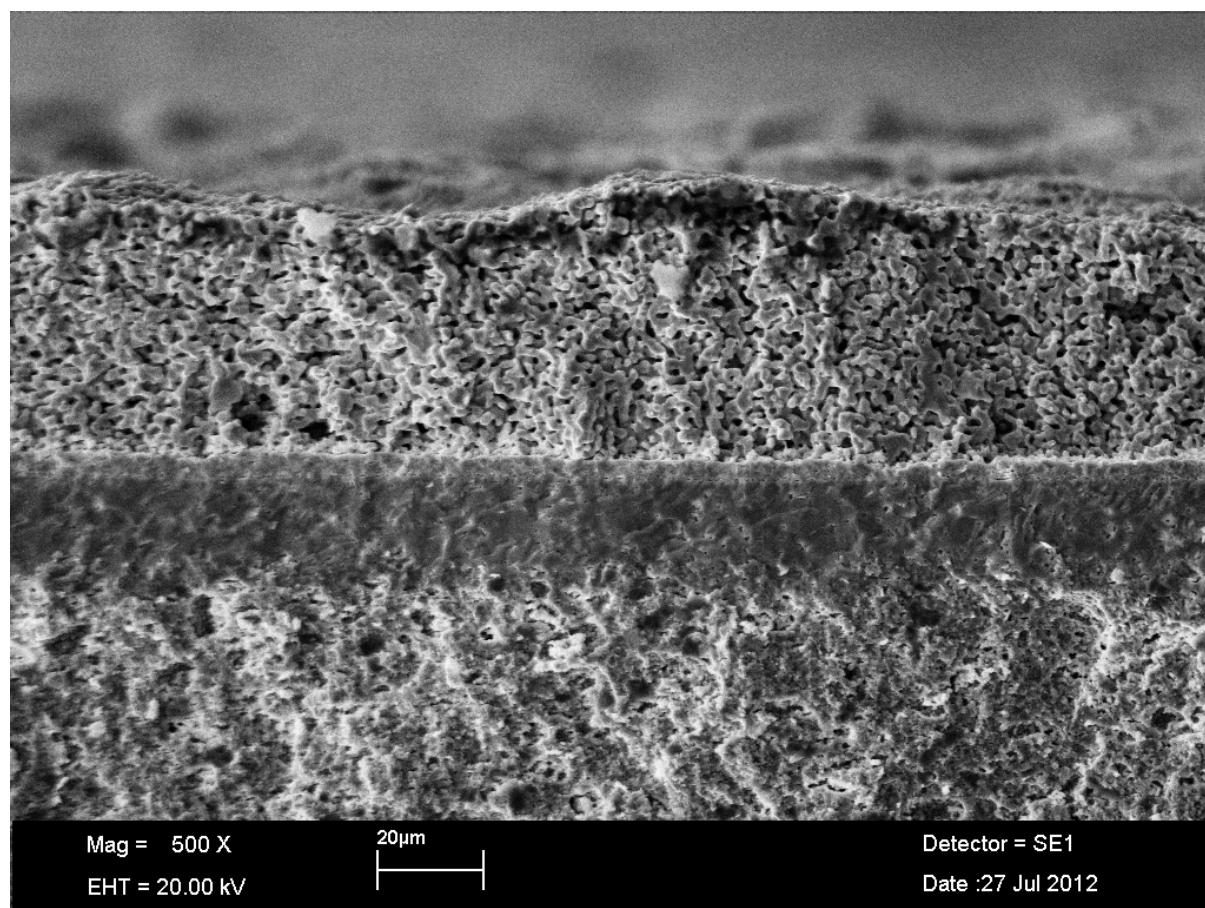


Figure V-33 : Photographie MEB d'une cellule complète : de bas en haut : anode support, anode CF, électrolyte SSZ, CGO, cathode + 20%^{vol} de noir de carbone.

Ces deux photos montrent ainsi la faisabilité mécanique du concept de cofrittage d'une cellule complète. Compte tenu des problèmes de réactivité exposés précédemment, des piètres performances mesurées sur la cathode et par conséquent de la faible performance attendue pour cette cellule, aucun test sur banc d'essai n'a été réalisé jusqu'à présent.

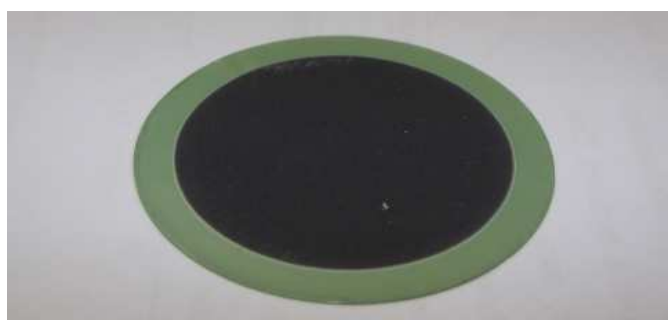


Figure V-34 : Photographie d'une cellule complète de 40 mm de diamètre.

La Figure V-35 présente un schéma retraçant toutes les étapes qui ont été nécessaires à la réalisation de cette cellule. Chaque chapitre a permis d'apporter une contribution dans la réalisation de cette cellule, de la sélection des matériaux à l'étape finale de cofrittage.

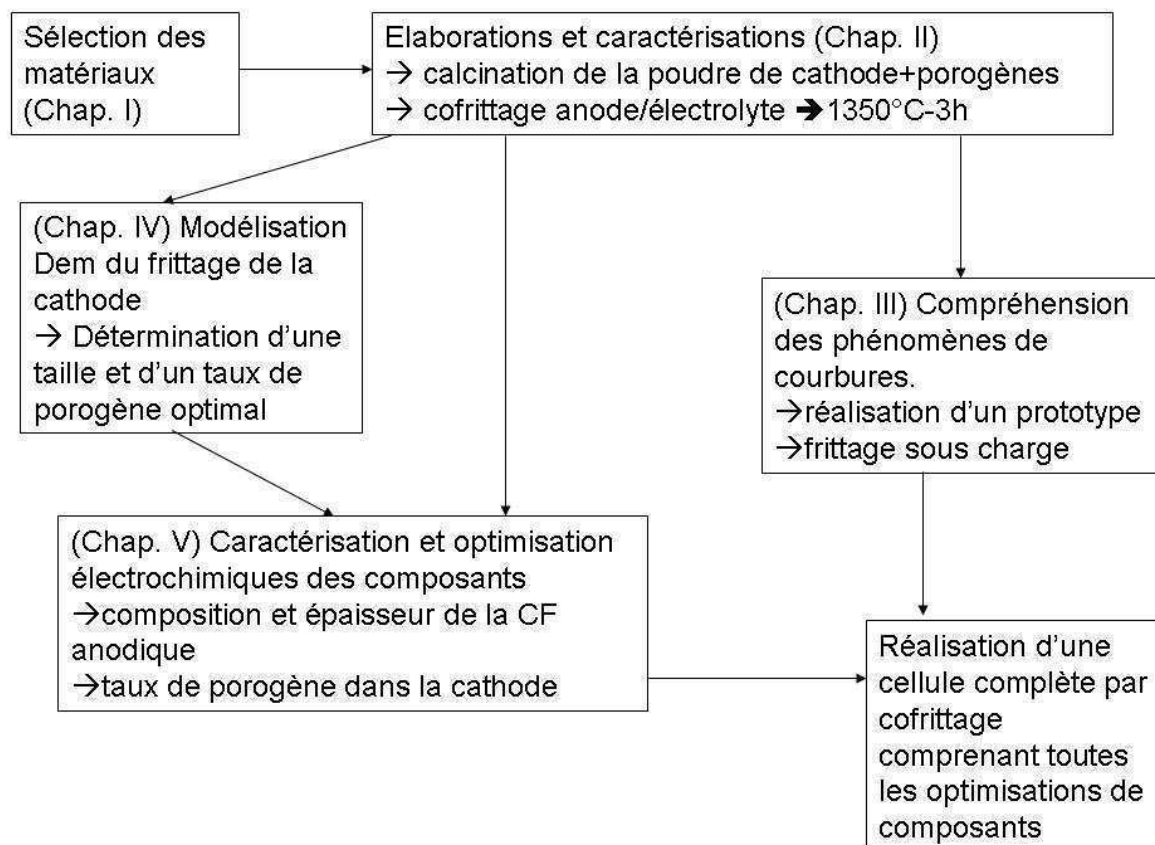


Figure V-35 : Schéma global représentatif de toutes les étapes qui ont été nécessaires pour réaliser la cellule, de la sélection des matériaux à la cellule complète cofrittée.

Il est possible d'estimer la résistance globale de la cellule en sommant les résistances de chaque composant comme présenté dans le tableau V-2. On trouve alors une résistance surfacique globale de 4.3 ohm.cm^2 . Une estimation de la résistance globale de la même cellule réalisée avec un frittage en deux étapes (anode/ électrolyte puis CGO/cathode) conduit à une résistance globale de 0.68 ohm.cm^2 , soit 6 fois moins. Seule une étude technico-économique devrait permettre de déterminer si le rapport performance/coût est bénéfique mais a priori il semble que le cofrittage détériore bien plus les performances de la cellule complète qu'il ne permet de réduire ses coûts globaux de sa fabrication.

[ohm.cm ²]	Cellule cofrittée	Cellule frittée en deux étapes (non réalisée)
Anode	0,34 (Ar-H ₂)	0,34 (Ar-H ₂)
Electrolyte	0,06	0,06
Interface CGO/SSZ	1,9	0.01 (Nguyen, 2004)
Cathode	2 (hypothèse après optimisation de l'épaisseur)	0.27 (valeur obtenue sur cellule symétrique conventionnelle frittée à 1100°C-3h)
Résistance totale	4.3	0.68

Tableau V-2 : Estimation comparative de la résistance totale, à 700°C, d'une cellule complète cofrittée et d'une cellule frittée en deux étapes.

Le cofrittage présente tout de même des avantages certains sur un frittage contraint traditionnel. Comme montré à la Figure V-33, l'interface du côté cathodique est tout à fait saine et est vraisemblablement bien plus robuste que celle qu'on aurait obtenue en frittage contraint de manière plus traditionnelle. Cette robustesse peut être un gros avantage dans le cas d'une application SOEC (électrolyse) où la pression d'oxygène pose souvent des problèmes de délamination de l'électrode à oxygène lors du fonctionnement (VirKar, 2010).

Pour conclure, même si les performances de la cellule complète seront médiocres compte tenu de tous les problèmes évoqués dans ce chapitre, ce travail a montré qu'un tel projet est mécaniquement réalisable. Il a été possible d'aboutir à la réalisation d'une cellule complète, répondant ainsi à l'objectif initial de cette thèse.

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a permis in fine d'élaborer, en utilisant une seule opération de frittage, une cellule de pile à combustible de type SOFC, basée sur des matériaux qui, pris individuellement, présentent des hautes performances électrochimiques d'après la littérature la plus récente du domaine. Cette cellule inclut les éléments suivants : anode support (NiO/8YSZ) / anode couche fonctionnelle (NiO/8YSZ) / électrolyte (SSZ) / couche barrière (CGO) / Cathode (Nd_2NiO_4). Elle s'est avérée mécaniquement saine mais ces propriétés électrochimiques estimées restent loin de celles qui étaient attendues.

Dans une première approche expérimentale, le comportement en frittage des différents matériaux sélectionnés pour la cellule a été caractérisé par des essais de dilatométrie sur des comprimés de densités initiales équivalentes à celles résultant des procédés de mise en forme utilisés dans l'élaboration de la cellule. Cette caractérisation avait pour but de définir les conditions de frittage conduisant à un électrolyte à porosité fermée pour une température de frittage la plus basse possible, sachant que ces mêmes conditions devaient consolider les matériaux d'électrodes en leur conservant une porosité ouverte. Il aurait suffi ensuite de trouver le meilleur compromis « performances électrochimiques de l'anode – performances électrochimiques de la cathode – porosité fermée dans l'électrolyte ». Cependant, les premiers essais de cofrittage ont montré que le matériau d'électrolyte ne se densifiait pas aussi bien lors d'un cofrittage qu'en frittage libre. Il apparaît d'ailleurs ici la grande difficulté rencontrée pour caractériser les matériaux tout au long de ce travail. En effet, même si la compacité du matériau est conforme, le comportement en frittage d'un comprimé ne représente pas parfaitement le comportement en frittage d'un dépôt cofrittant avec un autre matériau. Les premiers essais de cofrittage évoqués ci-dessus ont bien mis en évidence ce problème. Cependant, cette « erreur » de stratégie aura eu le mérite de mettre en évidence la difficulté voire l'impossibilité de caractériser correctement les composants de la cellule. Finalement, une température élevée (1350 °C), avec un maintien de 3h, s'est montrée nécessaire pour obtenir une densification suffisante de l'électrolyte lors d'un cofrittage avec l'anode ; un retrait anisotrope de l'électrolyte a été mis en évidence pour ce cycle thermique de cofrittage. Malgré de nombreuses tentatives pour augmenter la compacité de l'électrolyte lors de sa mise en forme ou pour rapprocher le retrait de l'anode de celui de l'électrolyte, en

jouant sur la formulation de la suspension, il n'a pas été possible d'abaisser cette température de frittage. Ce cycle a donc été adopté pour le cofrittage de la cellule.

Outre ces problèmes d'impact sur la microstructure des composants, le cofrittage crée aussi des distorsions et des contraintes internes, surtout dans le cas de multicouches de faible épaisseur. Des observations in-situ du cofrittage et une modélisation analytique ont permis de comprendre et expliquer les séquences de courbure observées lors du cofrittage. On a pu ainsi mettre en évidence que ce sont les différences de vitesse de déformation entre les couches, et non les différences de retrait, qui sont à l'origine de ces déformations et que le cofrittage de deux ou plusieurs matériaux sans application d'une charge extérieure conduit inévitablement à une courbure de l'ensemble. Dans notre cas, la seule option possible pour cofritter sans l'aide d'une charge, serait de jouer sur les tailles de grains (surfaces spécifiques) des poudres utilisées afin de diminuer les écarts de vitesses de déformation entre les couches. Malheureusement, cette solution se ferait obligatoirement au dépend d'un ou plusieurs matériaux (diminution du frittage de l'électrolyte, diminution de la porosité finale dans la cathode, mauvaise percolation du nickel...). Devant la quasi-impossibilité de trouver une méthode pour fabriquer une cellule parfaitement plane par frittage libre, nous avons retenu l'usage d'une charge pour le cofrittage. Ce qui a conduit à un prototype encourageant de cellule complète présentant des interfaces saines. Le principal défaut de cette cellule est la cathode qui présente une microstructure assez grossière, du fait d'un grossissement de la taille des grains, ainsi qu'une porosité insuffisante. Les efforts ont alors été concentrés sur l'amélioration de cette microstructure par l'utilisation de porogènes.

Des travaux de modélisation ont permis d'optimiser la microstructure de la cathode. Cette étude a consisté à générer numériquement des microstructures représentatives et à en étudier deux paramètres principaux : la densité de surface libre des grains et la conductivité électrique. L'influence de la taille du porogène sur ces deux propriétés a été identifiée et discutée. On peut retenir comme principales conclusions, qu'à densité donnée, les matériaux élaborés avec des petits porogènes (de même taille que les grains) offrent plus de surface libre que les matériaux avec des gros porogènes et que la taille du porogène n'a pas d'influence sur la conductivité, qui dépend essentiellement du degré de frittage du matériau. Ensuite, pour une même condition de frittage, il a été montré que les petits porogènes étaient toujours les mieux adaptés pour augmenter la surface libre du matériau du fait la microstructure homogène qu'ils permettent d'obtenir. Cette étude de modélisation a permis de justifier le choix des petits porogènes dans une démarche visant à augmenter la surface libre d'un matériau.

L'influence du taux de porogène a aussi été étudiée et un optimum 20% vol a été proposé. Ce taux permet de développer le maximum de surface libre, sans nuire à la conductivité. Cette proportion correspond à une porosité de l'ordre de 30%, qui est considérée comme étant optimale dans la littérature.

Les derniers travaux engagés dans ce travail ont porté sur la caractérisation et l'optimisation des caractéristiques électrochimiques des composants de la cellule. Là aussi, on a pu mettre en évidence la difficulté à caractériser les matériaux dans des conditions représentatives du cofrittage de la cellule complète. Des cellules symétriques cofrittées ont dû être fabriquées pour réaliser ces différents essais. La préparation de ces échantillons spécifiques ont posé de nombreux problèmes (fissures, délaminations...) et ont rendu les mesures et leurs exploitations difficiles. L'optimisation la couche fonctionnelle anodique a été toutefois un succès avec une ASR de $0,34 \text{ ohm.cm}^2$ mesurée à 700°C sous Ar-2\%H_2 . L'électrolyte cofritté a montré une conductivité ionique tout à fait satisfaisante de $0,043 \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C . Malheureusement, pour la cathode, les résultats n'ont pas été aussi satisfaisants. Une forte réactivité chimique entre l'électrolyte et la barrière de diffusion en CGO a été mise en évidence et la résistance surfacique de cette interface a été mesurée à $1,9 \text{ ohm.cm}^2$ à 700°C . Les performances de la cathode ont pu être augmentées avec l'ajout de porogènes, comme l'avait suggéré la modélisation, mais elles n'égaleront probablement jamais celles obtenues avec une température de frittage plus basse, limitant le grossissement de grains.

Une cellule complète parfaitement plane de 40 mm de diamètre, avec toutes les optimisations microstructurales des composants, a finalement été réalisée. Cette cellule a permis de montrer la faisabilité mécanique du projet en répondant à l'objectif principal de ce travail de thèse, qui était de concevoir une cellule complète cofrittée. Le point positif est la qualité des interfaces, tout à fait saines, malgré l'usage d'une charge entraînant une moins bonne relaxation des contraintes, du fait du blocage de la déformation. Ces interfaces de qualité, notamment du côté de l'électrode à air, pourraient se révéler intéressantes dans une application SOEC où la pression d'oxygène pose des problèmes de délamination lors du fonctionnement. Les deux principaux problèmes de la cellule fabriquée sont la réactivité chimique entre CGO et SSZ et le grossissement de grains de la cathode en Nd_2NiO_4 . Une température de frittage plus basse apparaît comme le seul moyen de circonvenir ces deux limites. Il a été montré dans le deuxième chapitre qu'il était possible, en frittage libre, de densifier suffisamment l'électrolyte à 1200°C . De surcroît, cette température permettrait d'éviter la formation de phases néfastes entre CGO et SSZ (NGuyen, 2004). Une solution consisterait donc à augmenter la compacité

du matériau d'électrolyte, de manière à permettre un cofrittage à une température plus basse que celle retenue dans ce travail de thèse. Pour obtenir une bonne compacité (> 0.5), il faudrait mettre en œuvre un autre procédé que la sérigraphie, même s'il doit conduire à une augmentation de l'épaisseur de l'électrolyte. D'autres solutions sont envisageables comme l'usage d'une poudre de zircone scandiée avec une taille de cristallite plus petite (surface spécifique plus élevée), avec cependant le risque de diminuer la compacité avant frittage. Voici donc quelques pistes qui nous confortent dans l'idée qu'il est certainement possible de cofritter une cellule complète sans nuire de façon irrémédiable à ses performances.

Références

(Aguadero, 2012) A. Aguadero, L. Fawcett, S. Taub, R. Woolley, K. W. N, Xu, J. Kilner, S. Skinner: Materials development for intermediate-temperature solid oxide electrochemical devices. *J. Mater. Sci.* (2012) 47:3925-3948.

(Amow, 2006) G. Amow, S.J. Skinner: Recent developments in Ruddlesden-Popper nickelate systems for solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* 10 (8), 538, 2006

(Arachi, 1999) Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi: Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) System. *Solid State Ionics* 121 (1999) 133–139.

(Argento, 1996) C. Argento, D. Bouvard: Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification. *Int. J. Heat Mass Transfer*. Vol. 39, No. 7, pp. 1343–1350, 1996.

(Atkinson, 2004) A. Atkinson, S. Barnett, Raymond J. Gorte, J. T.S. Irvine, A. J. McEvoyl : Advanced anodes for hightemperature fuel cells, *Nature* 3 (2004) 17–27.

(Badwal, 1997) S.P.S. Badwal, K. Foger : Materials for solid oxide fuel cells. *Mater. Forum* 21 (1997) 187–224.

(Badwal, 2000) S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic: Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 91–99

(Baudry, 1976) H. Baudry : Rhéologie des encres : leur aptitudes à la sérigraphie. *Electron & micro-électron. Ind.*, 226 (1976), 38-41

(Baudry, 1978) H. Baudry, F. Franconville : Encres sérigraphiables pour haute définition. *Rhéologie et impression. Acta Electronica*, 21, 4, 1978, 283-295.

(Bell, 2000) R.J. Bell, G.J. Millar, J. Drennan : Influence of synthesis route on the catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Solid State Ionics* 131 (3-4), 211, 2000

- (Boehm, 2005) E. Boehm , J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier, Ph. Stevens : Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides Solid State Ionics 176 (2005) 2717– 2725
- (Boulfrad, 2006) S. Boulfrad, L. Dessemond, E. Djurado: Grain Size Dependence of Ionic Conductivity in 8YSZ Nanostructured Ceramics for IT-SOFC. 2006, Proc. 7th European SOFC Forum, B05, No. B052
- (Bordia, 1988) R.K. Bordia, G.W. Scherer, On constrained sintering-II, Comparison of Constitutive Models, Acta Metall., 36, 2399-2409 (1988).
- (Bouvard, 1991) D. Bouvard, F. Lange: Relation between percolation and particle coordination in binary powder mixtures. Acta Metall. Mater. Vol. 39, No. 12, pp. 3083-3090, 1991.
- (Bouvard, 1996) D. Bouvard and R. M. McMeeking, ‘‘The Deformation of Interparticle Necks by Diffusion Controlled Creep,’’ J. Am. Ceram. Soc., 79, 666–72 (1996).
- (Bréelle, 1972) Y. Bréelle, O. Bloche, P. Degobert, M. Pringent : Principes, technologie, applications des piles à combustible éditions technip, 1972
- (Cai, 1997, 1) Peter Z. Cai, David J. Green, Gary L. Messing : Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects. J. Am. Ceram. Soc., 80 [8] 1929–39 (1997)
- (Cai, 1997, 2) Peter Z. Cai, David J. Green, Gary L. Messing : Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II: Viscoelastic Stress Computation. J. Am. Ceram. Soc., 80 [8] 1940–48 (1997)
- (Chable, 1993) Y. Chable: Circuits hybrides à couches épaisses. Monographies d’électronique, MASSON 1993.
- (Chartier, 2001) T. Chartier: Procédés de mise en forme des céramiques. Matériaux et processus céramiques, Hermès Science Publication, Paris, (2001), 141-217.
- (Chen, 2008) K. Chen, X. Chen, Z. Lü: Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers. Electrochimica Acta 53 (2008) 7825–7830.

- (Chen, 2009) K. Chen, X. Chen, Z. Lü : Performances evolution of NiO/yttria-stabilized zirconia anodes fabricated at different compaction pressures. *Electrochimica acta* 54 (2009) 1355-1361.
- (Coble, 1958) R.L. Coble: Initial Sintering of Alumina and Hematite. *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958) 55–62.
- (Cologna, 2009) M. Cologna, A.R. Contino, D. Montinaro, V.M. Sglavo : Effect of Al and Ce doping on the deformation upon sintering in sequential tape cast layers for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 193 (2009) 80–85.
- (Debeda, 2005) H. Debeda-Hickel, C. Lucat, F. Menil: Influence of the densification parameters on screen-printed component properties. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2115–2119.
- (Dees, 1987) D. W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, and F.C. Mrazek : Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets. *J. Electrochem. Soc.*, 134 (9) 2141-2146 (1987)
- (Déportes, 1994) C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.-L. Souquet, *Electrochimie des solides*, EDP Sciences, chap 2, 156, 1994
- (Deseure, 2005) J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert. Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2037-2046.
- (Deseure, 2007) J. Deseure, Y. Bultel, L. C.R. Schneider, L. Dessemond, C. Martin : Micromodeling of Functionally Graded SOFC Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (10) B1012-B1016 (2007).
- (Feng, 1983) Z.C.Feng, H.D.Liu, “Generalized formula for curvature radius and layer stresses caused by thermal strain in semiconductor multilayer structures”, *J. Applied Physics*, (54) 83-85, 1983.
- (Ferchaud, 2011) C. Ferchaud, J-C. Grenier, Y. Zhang-Steenwinkel, M.A. van Tuel, P.F. van Berkel, J-M. Bassat: High performance praseodymium nickelate oxide cathode for low temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1872–1879
- (Fergus, 2006) J.W. Fergus : Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1529-1541
- (Fu, 2010) Y-P. Fu, S-H. Chen : Preparation and characterization of neodymium-doped

ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *Ceramics International* 36 (2010) 483–490.

(Gadacz, 2010) G. Gadacz : Développement d'une anode cermet Ni-CGO pour une pile à combustible monochambre fonctionnant sous un mélange O₂/C₃H₈. Thèse - Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2010.

(Gorte, 2000) R. Gorte, S. Park, J. Vohs, C. Want, Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1465–1469.

(Gostovic, 2007) D. Gostovic, J. R. Smith, D. P. Kundinger: Three Dimensional Reconstruction of porous LSCF cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (12) B-214-B217 (2007).

(Grosjean, 2004) A. Grosjean. Etude et réalisation par coulage en bande et co-frittage de cellules de pile à combustible à oxydes solides. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004.

(Guillodo, 2000) M. Guillodo, P. Vernoux, J. Fouletier: Electrochemical properties of Ni-YSZ cermet in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 127 (2000) 99-107.

(Guillon, 2007) O. Guillon, W. E. Aulbach, J. Rödel : Constrained Sintering of Alumina Thin Films: Comparison Between Experiment and Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [6] 1733–1737 (2007).

(Haanappel, 2005) V.A.C. Haanappel, J. Mertens, D. Rutenbeck : Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. *Journal of Power Sources* 141 (2005) 216–226.

(Hakim, 2009) A. Hakim, J. Hossain, K.A. Khan: Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films. *Renewable Energy* 34 (2009) 2625–2629.

(Haering, 2005) C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnfller: Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system. Part II: Scandia-stabilised zirconia. *Solid State Ionics* 176 (2005) 261–268

(Heinrich, 2007) B. Heinrich, A. Wonisch, T. Kraft, M. Moseler, H. Riedel: Simulations on the Influence of Rearrangement during Sintering. *Acta. Mater.* 55 (2007) 753–762.

(Hirano, 2003) M. Hirano T. Odaa, Kenji Ukaib, Y. Mizutani. Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties. *Solid State Ionics* 158 (2003) 215–223

(Hong, 2011) J-E. Hong, T. Inagaki: Improved power generation performance of solid oxide fuel cells using doped LaGaO₃ electrolyte films prepared by screen printing method II. Optimization of Ni-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} cermet anode support. *International Journal of Hhydrogen Energy* 36 (2011) I4632 - I4642

(Horri, 2012) B. A. Horri, C. Selomulya, H. Wang : Modeling the Influence of Carbon Spheres on the Porosity of SOFC Anode Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1–8 (2012).

(Hu, 2008) J, Hu, Z. Lü, K. Chen, X. Huang: Effect of composite pore-former on the fabrication and performance of anode-supported membranes for SOFCs. *Journal of Membrane Science* 318 (2008) 445-451.

(Ivers-Tiffée, 2001) E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt : Materials and technologies for SOCF-components. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1805–1811.

(Ji, 2004) Y. Ji, J.A. Kilner, M.F. Carolan : Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)–La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃Fd (LSM) composites. *Solid State Ionics* 176 (2005) 937–943.

(Jorcin, 2007) J-C. Jorcin: Spectroscopie d'impédance électrochimiques locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Thèse. Institut Polytechnique de Toulouse. 2007.

(Kawada, 1990) T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, T. Iwata: Characteristics of slurry-coated nickel zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 137 [10], pp. 3042-3047 (1990).

(Kee, 2005) R.J. Kee, H. Zhu, D.G. Goodwin, Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2), 2379, 2005

(Kenney, 2007) B. Kenney, K. Karan: Engineering of microstructure and design of a planar porous composite SOFC cathode: A numerical analysis. *Solid State Ionics* 178 (2007) 297-306.

(Kim, 2007) S.-D. Kim, H. Moon, S-H. Hyun, J. Moon, J. Kim, H-W. Lee : Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite powder for highperformance and durability of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 178 (21-22), 1304, 2007

(Kim, 2003) H. G. Kim, O. Gillia, D. Bouvard: A phenomenological constitutive model for the sintering of alumina powder. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 1675–1685

(Kishimoto, 2008) H. Kishimoto, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, Y-P. Xiong, M. E. Brito, H. Yokokawa.: Rapid phase transformation of zirconia in the Ni-ScSZ cermet anode under reducing condition. *Solid State Ionics* 179 (2008) 2037–204

(Koide, 2000) H. Koide, Y. Someya: Properties of Ni/YSZ cermets as anode for SOFC. *Solid State ionics* 132 (2000) 253-260.

(Kostogloudis, 2000) G. Kostogloudis, G. Tsiniarakis, Ch. Ftikos : Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathodes and yttria stabilised zirconia, *Solid State Ionics*, 135, pp. 529-535 (2000).

(Laguna-Bercero, 2009) M.A. Laguna-Bercero, S.J. Skinner, J.A. Kilner : Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia. *Journal of Power Sources* 192 (2009) 126–131.

(Lalanne, 2008) C. Lalanne, G. Prosperib, J.-M. Bassata, F. Mauvy, S. Fourcade, P. StevensM. Zahid, S. Diethelm, J. Van herle , J.-C. Grenier: Neodymium-deficient nickelate oxide $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode material for anode-supported intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1218–1224.

(Lay, 2009) E. Lay: Nouveaux matériaux d'électrode de cellule SOFC. Thèse, Université de Grenoble et CEA Grenoble, 2009.

(Largiller, 2011) G. Largiller, L. Dong, D. Bouvard, C.P. Carry, A. Gabriel : Constitutive modeling of the behaviour of cermet compacts during reaction sintering. *Powder Technology* 208 (2011) 496–502.

(Lee, 1997) C.-H. Lee, C-H. Lee, H-Y. Lee, S. M. Oh: Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 98 (1-2), 39, 1997

(Lee, 2002) J.H. Lee, H Moon, H.-W Lee, J Kim, J.-D Kim, K.-H Yoon : Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. *Solid State Ionics* 148 (1-2), 15, 2002

(Lee, 2005) D.S. Lee, W.S. Kim: Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs. *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, pp. 33-39

(Lee, 2008) S.-H. Lee, G. L. Messing, M. Awano : Sintering Arches for Cosintering Camber-Free SOFC Multilayers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [2] 421–427 (2008).

(Liu, 2011) X. Liu, C. Martin, G. Delette, J. Laurencin, D. Bouvard, T. Delahaye : Microstructures of porous composite electrodes generated by the discrete element method. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2046-2054.

(Luebbe, 2009) H. Luebbe, J. V. Herle, H. Hofmann: Cathode-supported micro-tubular SOFCs based on $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$: Fabrication and characterisation of dip-coated electrolyte layers. *Solid State Ionics* 180 (2009) 805–811.

(Mingyi, 2010) L. Mingyi, Y. Bo, X. Jingming, C. Jing: Influence of pore formers on physical properties and microstructures of supporting cathodes of solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2670-2674.

(Luebbe, 2009). Henning Luebbe, Jan Van herle , Heinrich Hofmann, Paul Bowen, Ulrich Aschauer, Andreas Schuler , Frans Snijkers, Hans-Juergen Schindler, Ulrich Vogt, Cécile Lalanne: Cathode-supported micro-tubular SOFCs based on $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$: Fabrication and characterisation of dip-coated electrolyte layers. *Solid State Ionics* 180 (2009) 805–811

(Martin, 2003) C. Martin, D. Bouvard, S. Shima: Study of particle rearrangement during powder compaction by Discrete Element Method. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (2003), vol. 51, pages 667-693.

(Martin, 2004) C. Martin: Elasticity, fracture and yielding of cold compacted metal powder. *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, vol. 52, p. 1691-1717 (2004).

(Martin, 2006) C. Marin, G. Delette, D. Bouvard: Discrete element simulations of the compaction of aggregated ceramic powders. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, p. 3379-3387 (2006).

(Martin, Scheider, 2006) C. Martin, L. Schneider, L. Olmos, D. Bouvard: Discrete element modeling of metallic powder sintering. *Scripta Materialia* (2006), vol. 55, pages 425–428.

(Martin, 2009) C. Martin, R. Bordia: The effect of a substrate on the sintering of constrained films *Acta Materialia* 57 (2009) 549–558

(Mauvy, 2003) F. Mauvy, J.-M. Bassat, E. Boehm, J.-P. Manaud, P. Dordor, J.-C. Grenier: Oxygen electrode reaction on $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode materials: impedance spectroscopy study. *Solid State Ionics* 158 (2003) 17–28

(Mauvy, 2005) F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zha,1, P. Dordor, Ph. Stevens: Oxygen reduction on porous $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ electrodes. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2669–2672

(Mauvy, 2006) F. Mayvy, C. Lalanne, J-M. Bassat : Electrode properties of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) : AC impedance and DC Polarization Studies. Journal of the Electrochemical Society, 153 (8) A1547-A1553 (2006).

(Metcalf, 2010) C. Metcalfe, O. Kesler, T. Rivard, F. Gitzhofer, N. Abatzoglou: Connected three-phase boundary valuation in modelled sintered composite solid oxide fuel cel electrodes. Journal of The Electrochemical Society, 157 9 B1326-B1335 (2010).

(Mingyi, 2010) L. Mingyi, Y. Bo, X. Jingming, C. Jing: Influence of pore formers on physical properties and microstructures of supporting cathodes of solid oxide electrolysis cells. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 2670 – 2674.

(Minh, 1995) N.Q. Minh, T. Takahashi: Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier Science B.V. ISBN 0 444 89568 (1995).

(Mistler, 2000) R. E. Mistler, E. R. Twiname : Tape Casting – Theory and Practice. Published by The American Ceramic Society, 2000

(Molenda, 2007) J. Molenda, K. Świerczek, W. Zajac : Functional materials for the IT-SOFC. Journal of Power Sources 173 (2007) 657–670

(Monneraye, 1978) M. Monneraye: Les encres sérigraphiables en microélectronique hybrides. Acta Electronica 21, 4, 1978 p263-281.

(Mücke, 2009) R. Mücke, W. Norbert H. Menzler, H. P. Buchkremer, D. Stoöver : Cofiring of Thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing. J. Am. Ceram. Soc., 92 [S1] S95–S102 (2009)

(Nguyen, 2004) T. L. Nguyen, K. Kobayashi, T. Honda, Y. Iimura, K. Kato, A. Neghisi, K. Nozaki, F. Tappero, K. Sasaki, H. Shirahama, K. Ota, M. Dokiya, T. Kato : Preparation and evaluation of doped ceria interlayer on supported stabilized zirconia electrolyte SOFCs by wet ceramic processes. Solid State Ionics 174 (2004) 163–174

(Nielsen, 2011) J. Nielsen, J. Torben: Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes. Electrochimica Acta. (2011) (56) 23 ; 7963-7974

(Périllat – Merceroz, 2009) C. Périllat – Merceroz : Titanates de structures pérovskite et dérivées : Influence des éléments constitutifs et de la dimensionnalité sur les propriétés d'anode SOFC. Thèse, Université de Lille et CEA Grenoble, 2009.

(Politova, 2004) T.I. Politova, J.T.S. Irvine: Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolytematerial for intermediate temperature fuel cells - influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{11-x}(ZrO_2)_{89}$. Solid State Ionics 168 (2004) 153–165

(Prigent, 1997) M. Prigent : Les piles à combustibles, état du développement et des recherches en cours. Publications de l'institut français du pétrole, ISBN 2-7108-0792-0, 1997.

(Primdahl, 1997) S. Primdahl, M. Mogensen : Oxidation of hydrogen on Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Crmets anodes. J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 10, 3409-3419.

(Ralph, 2001) J.M. Ralph, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, Improving Gd-doped ceria electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 575 (2001) 309.

(Rédaounia, 2008) S. Rédaounia : Etude et optimisation de la mise en forme de céramiques par voie humide pour le préparation de cellules électrochimiques de type SOFC. DRT, CEA-Grenoble, 2008.

(Ried, 2008) P. Ried, C. Lorenz : Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC. Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1801–1808.

(Rieu, 2009) M. Rieu : Préparation par voie sol-gel et caractérisation d'une cellule complète SOFC sur support métallique poreux. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.

(Rivière, 2004) B. Rivière : Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse. Thèse. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004.

(Rotureau, 2005) D. Rotureau : Développement de piles à combustible de type SOFC, conventionnelles et mono-chambres, en technologie planaire par sérigraphie. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005.

(Ruis-Morales, 2006) JC Ruis-Morales, J Canales-Vasquez : Microstructural optimisation of materials for SOFC applications using PMMA microspheres. J. Mater. Chem., 2006, 16, 540–542.

(Sammes, 1999) N. M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Näfe, F. Aldinger: Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity. *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 1801-1826.

(Sanson, 2008) A. Sanson, P. Pinasco, E. Roncari : Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 1221-1226.

(Sauverplane, 2007) J-B. Sauverplane: Caractérisation thermomécanique de films métalliques déposés en couche mince pour la simulation de la fiabilité de composants microélectroniques de puissance. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse 2007.

(Simwonis, 2000) D. Simwonis, F Tietz, D Stöver : Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 132 (2000) 241 –251

(Singhal, 2002) S.C. Singhal: Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 405–410

(Singhal, 2004) S.C. Singhal and K. Kendall : High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Publisher: Elsevier Science (2004).

(Skovgaard, 2012) M. Skovgaard, K. B. Andersen, K. K. Hansen: Pore former induced porosity in LSM/CGO cathodes for electrochemical cells for flue gas purification. *Ceramics International* 38 (2012) 1751-1754.

(Schneider, 2006) L.C.R. Schneider, C.L. Martin, Y. Bultel, D. Bouvard, E. Siebert: Discrete modelling of the electrochemical performance of SOFC electrodes. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 314–324.

(Schneider, 2007) L.C.R. Schneider, C.L. Martin, Y. Bultel, L. Dessemond, D. Bouvard : Percolation effects in functionally graded SOFC electrodes. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3190–3198.

(Soro, 2005) J. Soro. Elaboration par coulage en bande et caractérisation de composites fibreux à matrice à base de ciment alumineux. Thèse de l'université de Limoges, 2005.

(Spacil, 1970) H.S. Spacil, US Patent 3,558,360 (1970)

(Steele, 1995) B.C.H. Steele, K. Zheng, R.A. Rudkiin, N. Kiratzis, M. Christie, Properties and applications of Ce(Gd)O_{2-x} electrolytes in the temperature range 500-700°C, Proceedings of the fourth international symposium on solid oxide fuel cells, édité par the Electrochemical Society ISBN 1-56677-095-5, pp. 1028-1038 (1995).

(Stevens, 2000) P. Stevens, F Novel-catin, A. Hammou, C. Lamy et M. Cassir : Piles à combustible. Les techniques de l'ingénieur, D3340, 2000.

(Sun, 2008) Li-Ping Suna, Qiang Li , Hui Zhao, Li-Hua Huo, Jean-Claude Grenier: Preparation and electrochemical properties of Sr-doped Nd₂NiO₄ cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 183 (2008) 43–48

(Sumi, 2004) H. Sumi, K.Ukai, Y. Mizutani, H. Mori, C-J. Wen, H. Takahashi, O. Yamamoto. : Performance of nickel–scandia-stabilized zirconia cermet anodes for SOFCs in 3% H₂O–CH₄. Solid State Ionics 174 (2004) 151–156

(Suzuki, 2009), Suzuki T., Hasan, Z., Funahashi Y., Yamaguchi T., Fujishiro, Y. & Awano, M.: Impact of Anode Microstructure on Solid Oxide Fuel Cells. Science, 2009, 325, 852 - 855

(Talebi, 2010) T. Talebi, M. H. Sarrafi, M. Haji, B. Raissi, A. Maghasoudipour: Investigation on microstructures of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermets for SOFCs. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9440-9447.

(Tietz, 1997) F.Tietz, W. Fischer, Th Hauber, G. Mariotto: Structural evolution of Sc-containing zirconia electrolytes. Solid State Ionics 100 (1997) 289-295

(Tsai, 1997) T. Tsai: Increasing Solid Oxide Fuel Cell power densities at Low Temperatures using thin-film electrolytes and enhanced electrodes, Thesis, UMI Number : 9731356 (1997).

(van Brekel, 1994) F.P.F. Van Berkel F.H. van Heuveln, J.P.P. Huijsmans. : Characterization of solid oxide fuel cell electrodes by impedance spectroscopy and I-V characteristics. Solid State Ionics 72 (Part 2), 240, 1994

(Virkar, 2010) A. V. Virkar: Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells. International journal of hydrogen energy 35 (2010) 9527 - 9543

(Visco, 2001) S. Visco, C. Jacobson, L. De Jonghe, A. Leming, Y. Matus, L. Yang, I. Villarreal, L. Rodríguez-Martínez: Solid oxide fuel cells based on metal electrodes.

Electrochemical Society Proceedings 28, 368, 2001

(Vivet, 2011) N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade : Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets : A three dimensional study by FIB-SEM tomography. J. Power Sources, 2011, vol. 196, n°23, pp. 9989-9997

(Wang, 2005) Z. Wang, M.Cheng, Z. Bi: Structure and impedance of ZrO_2 doped with Sc_2O_3 and CeO_2 . Materials Letters 59 (2005) 2579 – 2582.

(Wang, 2007) Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen. : A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs). Journal of Alloys and Compounds 437 (2007) 264–268

(Wincewicz, 2005) K.C; Wincewicz, J.S. Cooper : Toxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. Journal of Power Sources, 140 280-296, 2005

(Wonisch, 2007) A. Wonisch, O.Guillon, T.Kraft, M.Moseler, H.Riedel, J.Roedel: Stress-induced anisotropy of sintering alumina: Discrete element modelling and experiments. Acta. Mater. 55 (2007) 5187–5199.

(Wright, 2008) G. J. Wright, J.A. Yeomans: The influence of screen-printing parameters on the microstructure and gas permeance of a zirconia electrolyte. Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 779–785.

(Yarmolenko, 2010) S. Yarmolenko, J. Sankar : Phase Stability and Sintering Behavior of 10 mol % Sc_2O_3 –1 mol % CeO_2 – ZrO_2 Ceramics. Transactions of the ASME. Vol. 6, 2009, 021007 1-8.

Sites internet

www2.fz-juelich.de

[U.S. Energy Information Administration | International Energy Outlook 2011](#)

www.eia.gov/ieo